D 5

Darstellung und Untersuchung einiger Monoalkyl-Thallium(III)-Chalkogenide und -Carboxylate

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Karl-Jochen Stallmann

Bonn 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523713_0015

Darstellung und Untersuchung einiger Monoalkyl-Thallium(III)-Chalkogenide und -Carboxylate

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Karl-Jochen Stallmann

Bonn 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn

Referent : Professor Dr. H. Puff
Korreferent : Professor Dr. R. Appel

Tag der Promotion : 3.12.76

Herrn Professor Dr. H. Puff, meinem verehrten Lehrer,
danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung und
die wertvolle Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	7
II. Ausgangssubstanzen	8
III. Untersuchungsmethoden	9
A) Analysenmethoden	9
B) Weitere Untersuchungsmethoden	13
IV. Zur Darstellung der Verbindungen	26
1. Allgemeines	26
2. Zur Darstellung der Dialkyl-Thallium(III)-halogenide	27
a) Allgemeines	27
b) Vergleich der Dialkyl-Thallium(III)-halogenide mit Alkyl-Quecksilber-Verbindungen	31
V. Die Verbindungen	32
A) Die Dialkyl-Thallium(III)-halogenide	32
a) Dimethyl-Thallium(III)-bromid u. -jodid	32
b) Die übrigen Dialkyl-Thallium(III)-halogenide	36
c) Das Thallium(I)-bromid-Verfahren	53
B) Alkyl-Thallium(III)-dihalogenide, - die Nichtmöglichkeit ihrer Darstellung	56
C) Die Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate	60
a) Das Ag_2O-Verfahren	60
b) Das Hydrogensulfid-Verfahren	61
c) Die IR-Spektren der dargestellten Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate nebst F-Punkten	62
D) Die Monoorganyl-Thallium(III)-dicarboxylate	64
a) Die Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate	64
1. Darstellung einiger Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate	64
2. Direktes Darstellungsverfahren der Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate aus den Dialkyl-Thallium(III)-jodiden (Eintopfverfahren)	67

Seite

3. Versuche zur Darstellung von i-Propyl-Thallium(III)- und Cyclohexyl-Thallium(III)-dicarboxylaten 69
4. Darstellung von Chloromethyl-Thallium(III)-dicarboxylaten 69
b) Die Monophenyl-Thallium(III)-dicarboxylate 72
1. Darstellung von Phenyl-Thallium(III)-diisobutyrat durch Umsetzung des Monocarboxylats mit Quecksilber(II)-isobutyrat 72
2. Darstellung von Phenyl-Thallium(III)-diacetat durch Reaktion von Thallium(III)-acetat mit Diphenyl-Quecksilber 73
c) Spektren der Monoorganyl-Thallium(III)-dicarboxylate 74
d) Diskussion der vorhergehenden Spektren 83
e) Leitfähigkeitsmessungen der Organyl-Thallium(III)-carboxylate 89
f) Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen 104
g) Dünnschichtchromatographische Tests einiger Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate 105
h) Diffraktogramme 106

E) Die Monoorganyl-Thallium(III)-sulfide 107
a) Die Alkylverbindungen 107
1. Darstellung aus den Alkyl-Thallium(III)-diisobutyraten 107
2. Direkte Darstellung der Alkyl-Thallium(III)-sulfide durch Alkylierung von Thallium(III)-acetat mit Tetraalkyl-Zinn(IV) und Fällung der Sulfide aus dem Reaktionsgemisch 119
3. Direkte Darstellung von Alkyl-Thallium(III)-sulfiden durch Fällung aus einem Reaktionsgemisch aus Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat und Thallium(III)-acetat in Chloroform. 132
4. Dealkylierungsversuch eines Dialkyl-Thallium(III)-carboxylats mit Dimethyl-Zinn(IV)-dicarboxylat 133
5. Versuch einer direkten Darstellung eines Alkyl-Thallium(III)-sulfids durch Reaktion von Trialkyl-Thallium(III) mit Dimethyl-Zinn(IV)-sulfid 135
b) Die Phenylverbindung 137

		Seite
F)	Die Monoalkyl-Thallium(III)-selenide	142
G)	Versuch zur Darstellung eines Monoalkyl-Thallium(III)-tellurids	147
H)	Ergebnisse der Remissionsmessungen	147
I)	Umsetzungsversuch eines Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylats mit einem Mercaptan	147
J)	Umsetzungsversuch von Monophenyl-Thallium(III)-chlorid mit Monophenylphosphin	150
Zusammenfassung		153
Literaturverzeichnis		155
Anhang		158

I. Einleitung

Bei den ternären Quecksilberverbindungen der Zusammensetzung $Hg_3Y_2X_2$ (X Halogen u.a., Y = S, Se, Te) wurden silikatähnliche Strukturen gefunden, bei denen (SHg_3)-Gruppen in Form von dreiseitigen Pyramiden zu Ketten, Blattstrukturen oder Raumnetzanordnungen verknüpft sind. Um diese neuartige, strukturchemisch interessante Gruppe von Verbindungen noch weiter zu variieren, sollte versucht werden, -Hg- durch $-\overset{|}{\underset{R}{Tl}}-$ zu ersetzen.

Abgesehen von dem sicher andersartigen Verhalten dieser Gruppierung war auch zu erwarten, daß am Metallatom jetzt nicht mehr lineare, sondern gewinkelte Bindungen auftreten würden.

Aufgabe dieser Arbeit war es, zunächst Verbindungen vom Typ $RTlX_2$ (R = Alkyl bzw. Aryl, X = Chlorid bzw. Acetat oder Isobutyrat) darzustellen und ihre Eigenschaften und Reaktionen, vor allem ihre Umsetzung mit Chalkogenwasserstoffen, und diese Umsetzungsprodukte zu untersuchen.

II Ausgangssubstanzen

Das zur Methylierung verwendete Methylbromid (purum) in Ampullen zu 20 g, das Tetramethylsilan (purum) und die zur Darstellung von H_2Se und H_2Te verwendeten Reagenzien Al_2Se_3 und Al_2Te_3 wurden von der Firma Fluka bezogen.

Weitere Ausgangssubstanzen

Merck AG bzw. Merck-Schuchardt:

Thalliumverbindungen: Thallium(III)-chlorid, (Lab.), Thallium(I)-bromid (Synth.), Thallium(III)-acetat (Synth.), Thallium(I)-carbonat (Lab.), Thallium(III)-oxid (98%, Lab.).

Sonstige: iso-Buttersäure (Synth.), 1-Bromhexan, 2-Brompropan, 1-Brombutan, 1-Brompentan, 1-Brompropan, 1-Bromdecan, Cyclopropylbromid (Synth.); Äthylbromid (reinst.); Zinn(IV)-chlorid (p.a.), Quecksilber(II)-acetat (p.a.), Tetraoctylzinn, Tetracyclohexylzinn (Synth.); Silberoxid (reinst.), Quecksilber(II)-oxid, gelb (p.a.), Dioxan (reinst.), Methanol (p.a.), Thionalid (p.a.).

Schuchardt-AG:

1-Bromoctan (97-100%), Tributylzinnchlorid (97%), Benzolboronsäure (Fp.: 208-214 °C), 2-Chlorpropan (96%, Lab.).

Fluka: (sonstige Reagenzien)

1-Brom-2, 2-Dimethyl-Propan (Neopentylbromid) (purum);

Dimethylzinn(IV)-dichlorid (prakt.), n-Propylmercaptan (purum).

III. Untersuchungsmethoden

A) Analysenmethoden

1) Bestimmung des Thalliums als Tl-Thionalid und als TlJ

a) Aufschlußverfahren

Zur Bestimmung des Thalliumgehaltes in den dargestellten Monoaryl- und Monoalkyl-Thallium(III)-sulfiden und -seleniden wurde Thallium in der Oxydationsstufe +1 als Thallium(I)-jodid und als Thalliumthionalid gefällt.

Dafür mußten die dargestellten Verbindungen so aufgeschlossen werden, daß Thallium quantitativ in Lösung ging und vor der Fällung in der Oxydationsstufe +1 vorlag. Es zeigte sich, daß speziell für den dargestellten Verbindungstyp folgendes Aufschlußverfahren geeignet war:

Etwa 100 bis 150 mg der zu analysierenden Substanz wurden in ein 100 ml Meßkölbchen eingewogen, mit 5 bis 7 ml Wasser aufgeschlämmt und anschließend mit 10 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Während der Zugabe der ersten 5 ml Schwefelsäure brauste die Substanz etwas auf und der Kolbeninhalt erwärmte sich. Der restliche Anteil H_2SO_4 wurde unter vorsichtigem Schütteln des Kölbchens langsam zugegeben. Dabei schied sich bei den Schwefelverbindungen feinverteilter Schwefel ab, der eine gelblich-weiße Trübung der Lösung bewirkte, während sich bei den Selenverbindungen rotes Selen abschied. Während dieses Vorganges war das Thallium der Oxydationsstufe +3 von dem Sulfid- bzw. Selenidanteil des Moleküls zur Oxydationsstufe +1 reduziert worden.

Daß diese Reduktion quantitativ erfolgt war, zeigte sich bei der Zugabe von Kaliumjodid bei der späteren Fällung des Thallium(I)-jodids. Es trat nämlich keinerlei Braunfärbung durch Jodabscheidung ein.

Nach beendeter Zugabe der Schwefelsäure lässt man den Kolbeninhalt etwa eine

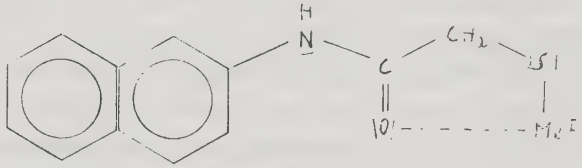
Woche zur Vervollständigung der Aufschlußreaktion im festverschlossenen Kölbchen stehen.

Anschließend wird nach Zugabe von etwa 40 ml Wasser noch einen Tag in einem Wasserbad von etwa 80°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird auf 100 ml aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Zur Abtrennung von Schwefel und Selen wird durch ein Faltenfilter in ein Becherglas filtriert. Im klaren Filtrat liegt Thallium als Thallium(I)-sulfat bzw. als Thallium(I)-hydrogensulfat vor.

b) Bestimmung des Thalliums als Thalliumthionalid:

(nach R. Berg und E. S. Fahrenkamp)

Thallium gehört zu der Gruppe von Elementen, die in tartrathaltiger Lösung mit Thionalid (Thioglykolsäure-ß-aminoaphtalid) stabile, schwerlösliche Komplexe bilden. Thionalidkomplexe mit Metallionen der Oxydationsstufe +1 haben folgende Struktur:



Die Thionalidkomplexe eignen sich gut zur gravimetrischen Bestimmung.

Durchführung der Bestimmung:

25 ml der nach (a) erhaltenen Lösung werden mit etwa 2n NaOH neutralisiert, dann gibt man 2 g Natriumtartrat und ca. 4 g Kaliumcyanid hinzu. Dabei soll der Natriumtartratgehalt der Lösung 3 g/100 ml, der Kaliumcyanidgehalt 5 g/100 ml nicht überschreiten, da sonst Unterwerte gefunden werden. - Dann macht man mit ca. 20 ml 2n NaOH die Lösung 1n alkalisch und verdünnt auf ein Volumen von

ca. 100 ml. In der Kälte setzt man in 4-5-fachem Überschuß eine ca. 2,5%-ige acetonige Thionalidlösung zu (diese muß jeweils frisch hergestellt werden, da sich die Lösung schnell zersetzt). - Dann wird unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei der Thallium-Thionalidkomplex zitronengelb und kristallin ausfällt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur filtriert man durch eine G4- oder D4-Fritte, wäscht mit kaltem Wasser cyanidfrei, dann mit Aceton thionalidfrei. Der Niederschlag wird bei 120-130°C im Trockenschrank getrocknet (nicht länger als 40 Min.).

$$mg\ Tl = Auswaage \times 0.4858$$

c) Bestimmung des Thalliums als Thallium(I)-jodid :

Bei der Bestimmung des Thalliums in schwach essigsaurer Lösung als Thallium(I)-jodid nach F. Mach und W. Lepper ergaben sich stets beachtliche Unterwerte von 4-6%. Deswegen wurde als gravimetrische Bestimmung nur die Thionalidmethode benutzt. - Diese lieferte in einigen Fällen (einige höhere Alkyl-Thallium(III)-sulfide) auch keine befriedigenden Ergebnisse.
Es wurden dann die Tl-Bestimmungen nach der Atomabsorptionsmethode (AAS) angefertigt. Dies wird neben den Werten der entsprechenden Tl-Bestimmungen angegeben.

2) Sonstige quantitative Bestimmungen :

C, H, S und P wurden im "Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz", Kronach/Obfr., ausgeführt.
Die Selenbestimmungen und ein Teil der C, H, S-Bestimmungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium von Dr. Pascher, Bonn, durchgeführt.
Thallium, nach der Atomabsorptionsmethode, wurde ebenfalls im Laboratorium Dr. Pascher bestimmt.

3) Qualitative Nachweise :

a) Chlorid : Bei den Reaktionsprodukten von Phenyl-$TlCl_2$ mit H_2S und Phenylphosphin wurde folgendermaßen auf Chlorid geprüft: Eine geringe Menge der Substanz wurde in halbkonzentrierter HNO_3 in der Hitze gelöst, nach Abkühlen etwa auf das 5-fache mit Wasser verdünnt, und durch Zugabe von einigen Tropfen wässriger $AgNO_3$-Lösung wurde auf Chlor geprüft.

b) Hg : Das Monoalkyl-Thallium(III)-isobutyrat wurde auf Abwesenheit von Hg durch Einleiten von H_2S in seine Dioxanlösung geprüft. Bei Abwesenheit von Hg fiel ein rein weißlich-gelber Niederschlag aus. Spuren von Hg bewirkten eine schmutzig-graue Färbung des Niederschlags.

c) Tl : Thallium wurde in allen Substanzen nach Anfeuchten mit einigen Tropfen konz. HCl durch grüne Flammenfärbung bzw. seine charakteristische grüne Linie bei 535,1 mu nachgewiesen.

d) Sulfid : Aus RTlS und $R_2Tl\text{-}S\text{-}TlR_2$ bzw. R_2TlSH durch Zugabe von Säure freigesetztes H_2S wurde mit feuchtem Bleiacetatpapier nachgewiesen.

B) Weitere Untersuchungsmethoden

1) Röntgenographische Untersuchungen

a) Diffraktogramme

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers vorgenommen. Hierbei wird die feingepulverte Substanz auf einen Messingträger oder einen Kunststoffträger eingestrichen und mit Röntgenlicht der CuKα-Strahlung der Wellenlänge Lambda = 1,54178 Å bestrahlt. Ein auf einem Kreisbogen bewegliches Geiger-Müller-Zählrohr registriert die reflektierte Strahlung, ein mit der Zählrohrbewegung gekoppelter Schreiber zeichnet die Intensität in Abhängigkeit von 2 Θ auf.

Die auf diese Weise gewonnenen Diffraktogramme gaben Auskunft über die kristalline Beschaffenheit der Substanzen. Das Diffraktogramm gibt auch Auskunft über Identität bzw. Nichtidentität von Substanzen. Verunreinigungen oberhalb 1% sind noch erkennbar, falls es sich um Gemenge handelt, oder durch Fremdioneneinbau die Gitterkonstanten verändert werden.
Von einigen Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylaten und allen dargestellten Alkyl-Thallium(III)-sulfiden wurden Diffraktogramme angefertigt.
Zu Indizierungszwecken wurden ausschließlich Diffraktogramme benutzt, da Debye-Scherrer-Aufnahmen aus verschiedenen Gründen eine nicht so bequeme und genaue Ausmessung zulassen, wie es bei Diffraktogrammen der Fall ist.
Da diese Substanzen kubisch, tetragonal und orthorhombisch indiziert werden, konnten, kamen dafür folgende Formeln als Indizierungshilfen zur Anwendung:

für das kubische System:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

für das tetragonale System:

für das tetragonale System :

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \cdot l^2$$

für das orthorhombische System :

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)$$

Dabei gilt :

Θ = Beugungswinkel ("Glanzwinkel")

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung (hier CuKα = 1,54178 Å)

a, b, c = Gitterkonstanten des jeweiligen Kristallsystems

h, k, l = Millersche Indizes.

Diese Gleichungen vereinfachen sich zum Zweck der Indizierung, wenn man die Konstanten-Quotienten $\frac{\lambda^2}{4a^2}$, $\frac{\lambda^2}{4b^2}$ und $\frac{\lambda^2}{4c^2}$ zu den Konstanten p, q, und r zusammenfasst.

Dabei erhält man :

für das kubische System :

$$\sin^2 \Theta = p \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

für das tetragonale System :

$$\sin^2 \Theta = p \cdot (h^2 + k^2) + r \cdot l^2$$

für das orthorhombische System :

$$\sin^2 \Theta = p \cdot h^2 + q \cdot k^2 + r \cdot l^2$$

Zur Bedeutung der Millerschen Indizes und der Netzebenen :

Netzebenen sind Scharen paralleler Ebenen im Kristallgitter, die durch Atome oder Ionen besetzt sind. - Eine Netzebene wird charakterisiert durch Angabe ihrer Schnittpunkte mit den Achsen des Gitters. Dazu verwendet man die "Millerschen Indizes": Die reziproken Werte der Achsenabschnitte, gemessen in Einheiten der betreffenden Gitterkonstanten, werden auf den gleichen Nenner gebracht. Die drei Zähler liefern dann die Millerschen Indizes h, k, l.

Da der Netzebenenabstand mit den Gitterkonstanten durch die Millerschen Indizes verbunden ist, bestehen für die jeweiligen Kristallsysteme die in den obigen Formeln zum Ausdruck kommenden Beziehungen zwischen Beugungswinkeln, Millerschen Indizes und Gitterkonstanten.

Die Ausgleichsrechnung im Anschluß an die Indizierung des CH_3TlS wurde an der Rechenanlage der Universität Bonn, Wegeler Straße, durchgeführt.

Reflexberechnungen aus gegebenen Gitterkonstanten und Ausgleichsrechnungen aller übrigen indizierten Alkyl-Thallium(III)-sulfide wurden an der Rechenanlage Wang 2200 B mit Hilfe des Programms "Theta" vorgenommen.

Die Ausgleichsrechnung lief nach dem "least-squares"-Verfahren ab.

b) Debye-Scherrer-Aufnahmen

Da bei den dargestellten Selenverbindungen und einem Umsetzungsprodukt eines Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylats mit Propylmercaptan die Substanzmengen nicht für ein Diffraktogramm ausreichten, wurden von diesen Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht, um so wenigstens ein grobes Bild ihrer kristallinen Beschaffenheit zu erhalten.

Die feingepulverte Substanz wird in einem abgeschmolzenen Röhrchen aus röntgenamorphem Glas monochromatischem Röntgenlicht ausgesetzt, das senkrecht zur Achsrichtung der Debye-Kamera einstrahlt. Infolge der völlig willkürlichen Orientierung der Mikrokristalle des Pulvers sind auch solche Lagen der Netzebenen

verwirklicht, die nach der Wulf-Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2\, d \cdot \sin \Theta$$

eine Reflexion (genauer: Beugung durch Interferenz) ergeben. Die reflektierten Strahlen liegen auf Kegelmänteln, deren Scheitel im Pulver liegen und deren Schnittlinien mit dem Film sich als symmetrisch zum Primärstrahl angeordnete Linien abzeichnen. Benutzt wurde CuKα-Strahlung mit Nickelfilter und eine Debye-Kamera mit dem Radius 28,65 mm. Ausgemessen wurden die Reflexe mit einem Koinzidenzmaßstab.

2) Infrarotspektroskopische Untersuchungen

a) Spektren des nahen und mittleren Infrarot-Gebietes

Die Spektren der Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Phenyl-Verbindungen wurden auf einem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen 337 aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit zwei getrennten Bereichen: 4000-1200 cm^{-1} und 1333-400 cm^{-1}.

Alle anderen Substanzen wurden mit den IR-Geräten 325 und 457 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. - Das Gerät 325 erlaubt hochaufgelöste Aufnahmen im Bereich von 4000-200 cm^{-1}. - Das Gerät 457 liefert gute Übersichtsspektren im Bereich von 4000-250 cm^{-1}.

Als Lösungsmittel kamen absolut wasserfreies Kaliumbromid und Kaliumjodid zur Anwendung. Kaliumbromid wurde nur zur Messung der Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate und der Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate verwendet.
Zur Probenvorbereitung wird eine Spatelspitze der jeweiligen Substanz mit etwa der 10-fachen Menge des Lösungsmittels versetzt und in einem Achatmörser fein gepulvert. Aus diesem Gemenge wird mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei etwa 10 to/cm^2 ein durchsichtiges Scheibchen gepresst, dieses mittels eines geeigneten Halters ins Gerät eingebracht und durchstrahlt.

Um beim Zweistrahlengerät den Vergleichsstrahl entsprechend zu schwächen, bringt man hier einen Preßling des verwendeten Lösungsmittels in den Strahlengang. Der Schreiber des Geräts registriert dann die relative Durchlässigkeit wellenzahlenlinear.

Zur Interpretation der Spektren wurden die im "Handbook of Chemistry and Physics" angegebenen Tabellen und die Monographien von Siebert und Bellamy verwendet.

b) Spektren des fernen Infrarot-Gebietes

Diese Spektren sollten in erster Linie Auskunft über die Tl-S- bzw. die Tl-Se-Bindungen geben.
Die Substanzen wurden mit Nujol zu einer Paste verrieben, die zur Vermessung zwischen zwei Polyäthylenplatten gepresst wurde.
Die Spektren der Schwefelverbindungen wurden mit dem Beckman-Infrarot-Spektrometer IR 11 im Bereich von 500-33 cm^{-1} gemessen, während die Spektren der Selenverbindungen mit dem FIS 3-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer vermessen wurden.

3) Raman-Spektren

Die Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Laser-Spektrometer der Fa. Jeol vom Typ IRS-S1 aufgenommen.
Zur Anwendung kam für die Chalkogenide ausschließlich ein roter Laser mit der Erregerlinie von 6471 Å - 200 mW, da sich die Substanzen vom Typ RTlS bzw. RTlSe im Licht des grünen Lasers mit der Erregerlinie 5145 Å zersetzten.
Jedoch zersetzten sich die Selenverbindungen auch im roten Laserlicht in beachtlichem Maße, so daß von diesen keine brauchbaren Raman-Spektren angefertigt werden konnten.
Die Registrierung erfolgte wellenzahlenlinear mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers und eines kontinuierlichen Verstärkers. - Die Substanz wurde als

möglichst nicht zu feinkörniges Kristallpulver auf einen Träger gebracht und die seitliche Streustrahlung registriert.
Bei einigen Substanzen vom Typ RTlS wurden nur sehr schwache oder gar keine Raman-Banden erhalten, obwohl sich diese Substanzen in keiner Weise zersetzt hatten. - In diesen Fällen war wahrscheinlich die Korngröße des zu untersuchenden Pulvers zu klein.
Dies war der Fall bei : Octyl-TlS, $ClCH_2$-TlS, Neopentyl-TlS und Trimethylsilylmethyl-TlS.

4) Remissionsspektren

Normalerweise mißt man die Absorptionsspektren von festen Substanzen nach deren Auflösung in einem geeigneten Lösungsmittel im durchfallenden Licht und erhält Transmissionsspektren. Bei unlöslichen Verbindungen, wie den im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Festsubstanzen vom Typ RTlS und RTlSe, ist man darauf angewiesen, die Spektren in Remission aufzunehmen.

Die Methoden zur Messung der Reflexionsspektren im nahen infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich wurden vor allem von G.Kortüm zu einer aussagekräftigen Methode zur Untersuchung von Festkörpern entwickelt.

Die Festsubstanz, deren Remissionsspektrum gemessen werden soll, wird mit einem inerten Trägermaterial, dem sogenannten Weißstandard, in der Kugelmühle zu einem möglichst homogenen Pulver vermahlen. Dieser Träger ist meist Bariumsulfat. Der Weißstandard wirkt einerseits als Verdünnungsmittel, zum anderen sorgt er bei kristallinen Substanzen für eine Unterdrückung der regulären Reflexion zu Gunsten der diffusen Streuung, die allein einen Beitrag zur Absorption liefert. Bei amorphen Substanzen, bei denen der Anteil von regulärer Reflexion gering ist, kann man unter Umständen auf eine Verdünnung mit Trägermaterial verzichten.

Die Theorie von Kubelka und Munk liefert für eine Schicht, die so dick ist, daß

der durchgelassene Anteil des auf die Substanzprobe auffallenden monochromatischen Lichtes gleich Null ist, die Beziehung:

$$F(R'_{OO}) = \frac{(1 - R'_{OO})^2}{2 R'_{OO}} \qquad \frac{k'}{s}$$

Dabei bedeuten $R'_{OO} = I_{diff(P)}/I_{diff(S)}$ das relative diffuse Reflexionsvermögen der Probe, bezogen auf reinen Weißstandard, k' eine dem durch das Lambert'sche Gesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot d}$$

gegebenen natürlichen Extinktionskoeffizienten k proportionale Größe, den Absorptionskoeffizienten, und s den sogenannten Streukoeffizienten. Der Streukoeffizient ist von der eingestrahlten Wellenlänge unabhängig und wird durch die Korngröße der Substanz bestimmt.

Trägt man die Logarithmen log F (R'_{OO}) als Funktion der Wellenlänge auf, so erhält man die "typischen Farbkurven" der untersuchten Verbindungen, die im wesentlichen mit den durch Messungen im durchfallenden Licht erhaltenen Transmissionsspektren übereinstimmen.

Mißt man bei Halbleitern die typische Farbkurve, indem man vom langwelligen Bereich zu höheren Wellenzahlen übergeht, so beobachtet man ein plötzliches starkes Zunehmen der Absorption, die sogenannte Absorptionskante. Hier sind die eingestrahlten Lichtquanten gerade energiereich genug, um eine Überwindung der verbotenen Zone zu ermöglichen. Aus der beobachteten Grenzwellenlänge λ_g, für deren Ermittlung in der Literatur unterschiedliche graphische Verfahren angegeben sind, kann man nach der Formel

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda_g} = \frac{1,234 \cdot 10^{-4}}{\lambda_g} \quad (eV)$$

den Bandabstand berechnen. λ_g wird hierbei in (n m) eingesetzt.

Bei diesen Messungen wurde zur Ermittlung der Grenzwellenlänge die Methode von Dash und Newman (1955) angewandt. Diese Autoren schlagen vor, den geraden Teil der Absorptionskante zu halbieren und von dem so erhaltenen Mittelpunkt das Lot auf die Abszisse zu fällen.

Die mit Bariumsulfat in der Kugelmühle verriebenen Substanzen (Molenbruch $\approx 10^{-2}$) wurden mit dem Spektralphotometer PMQ 2 der Firma Zeiss, Oberkochen, mit Remissionsansatz RA 2 vermessen.

5) Konduktometrische Titrationen:

Um Aussagen über die Bindungsfestigkeit bzw. den kovalenten Charakter der Cl-Atome in C_6H_5-$TlCl_2$ zu erhalten, wurden konduktometrische Titrationen von wässrigen Lösungen des $C_6H_5TlCl_2$ verschiedener Konzentrationen mit wässrigen $AgNO_3$-Lösungen durchgeführt.
Gemessen wurde mit einem Konduktoskop (E 365 B) in Kombination mit einem Potentiographen (E 436) als Anzeigegerät, unter Verwendung einer automatischen Kolbenbürette, (20 ml, E 436 D) der Firma Methrom, Herisau (Schweiz).

Der Potentiograph ist über eine Antriebswelle mit dem automatischen Titrierstand verbunden. Nach der Einstellung der gewünschten Meßparameter wird die Zufuhr der Maßlösung eingeschaltet. Da der Papiervorschub des Potentiographen durch die starre Koppelung über die Antriebswelle synchron mit dem Vorschub des Kolbens der auf dem Titrierstand befindlichen Kolbenbürette verläuft, erhält man als Abszisse des durch den Schreiber aufgezeichneten Diagramms direkt die ml-Zahl der zugegebenen Reagenslösung, in diesem Fall also der eingestellten wässrigen $AgNO_3$-Lösung. Gleichzeitig wird als Ordinate der über Kabel an den Potentiographen übermittelte Meßwert des Konduktoskops registriert, so daß zu jeder ml-Zahl der entsprechende Leitfähigkeitswert aufgetragen, und während der Titration vollautomatisch die Leitfähigkeitstitrationskurve aufgezeichnet wird.

Die Titrationslösung wird über Kapillarrohre mit Kugelschliffverbindungen in das

auf einem Magnetrührer befindliche zweiteilige Titrationsgefäß geleitet, in dessen Deckel die Eintropfspitze und die konduktometrische Meßzelle eingesetzt sind.
Vor der Titration wird die Kolbenbürette aus einem Vorratsgefäß über ein Kapillarrohr mit Reagenzlösung gefüllt. Im Titrationsgefäß wird eine bestimmte Menge wässriger $C_6H_5TlCl_2$-Lösung mit der Pipette oder einem Dosimaten (automat. Kolbenbürette) vorgelegt, und unter gleichzeitigem Rühren mit dem Magnetrührer titriert. Diese konduktometrischen Titrationen wurden ausschließlich bei Zimmertemperatur durchgeführt.
Während dieser Titrationen von $C_6H_5TlCl_2$ mit $AgNO_3$ bildet sich das schwerlösliche, am Endpunkt in schweren Flocken ausfallende AgCl.
Ein möglicherweise in geringem Maße störender Einfluß dieses sich bildenden Niederschlags auf die Endpunktswerte durch Adsorption von Ag^+-Ionen, kann durch eine langsame Titriergeschwindigkeit minimal gehalten werden.

6) Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen von Lösungen der Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate und insbesondere der Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate wurden vorgenommen, um über den ionischen bzw. kovalenten Charakter der Verbindungen eine Aussage zu machen, und so zur Erklärung der relativ "großen" Stabilität der Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate beizutragen.
Die Leitfähigkeit hängt ab von der:

a) Konzentration,
b) Ionenladungszahl und
c) Ionenbeweglichkeit.

Die Äquivalentleitfähigkeit ist der Quotient aus der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und der Konzentration c, gemessen in Grammäquivalenten pro ml:

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{c} \cdot \frac{L.K.MG.V}{E} \quad (\text{Ohm.Val})^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ bzw. } S \cdot \text{Val}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

Dabei sind L = gemessene Leitfähigkeit

K = Zellkonstante

(experimentell zu bestimmen)

MG = Äquivalentgewicht bzw. Molekulargewicht des gelösten Stoffes

V = Volumen der Lösung in cm^3

E = Einwaage in Gramm.

Die Messungen wurden mit Hilfe einer Eintauchmeßzelle, Modell LTA, durchgeführt, die an ein Leitfähigkeitsmeßgerät, Modell LBR, angeschlossen war. - Beide Geräte stammen von der Fa. WTW (Weilheim).

Die Eintauchmeßzelle besteht im wesentlichen aus zwei Platinblechelektroden, von konstantem Abstand zueinander. - Sie sind zur Vermeidung störender Polarisationserscheinungen platiniert, d.h. mit Platinmohr überzogen. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, die Elektroden bei Nichtgebrauch in dest. Wasser stehen zu lassen, damit das Platinmohr in der aufgetragenen Verteilung möglichst lange hält und sich die Zellkonstante nicht verändert.

Die Zellkonstante ist an der Zellenhaube vermerkt. Sie beträgt für die benutzte Eintauchmeßzelle, LTA, 0,6 cm^{-1}. - Trotzdem empfiehlt es sich vor größeren Meßreihen und nach längeren Zeiten der Nichtbenutzung, die Zellkonstante mit 0,01 n KCl-Lösung zu überprüfen. - Dies geschieht zweckmäßigerweise nach der "Bedienungsanweisung zum Leitfähigkeitsmeßgerät, Modell LBR" der Fa. WTW.

Das Konduktoskop besteht im wesentlichen aus einer Widerstandsmeßbrücke (Wheatstone´sche Brücke) die mit einer Meßspannung von max. 3,2 Volt bei 50 Hz bzw. 3 kHz arbeitet.

Diese Brücke ist aus vier Widerständen aufgebaut. Einer dieser Widerstände R_1 ist durch ein Schleifdrahtpotentiometer (Regelwiderstand) gegeben, dessen Stand mit einem Skalenknopf geregelt wird. - Der Widerstand R_2 ist fest eingestellt. R_3 sind Vergleichswiderstände die mit dem Meßbereichsschalter eingeschaltet werden können. Den 4. Widerstand bildet der unbekannte Widerstand R_x. Diesen unbekannten

Widerstand, bzw. die Leitfähigkeit, mißt man, indem man den Knopf des Schleifdrahtpotentiometers so verstellt, daß zwischen den beiden Widerstandszweigen keine Spannungsdifferenz, also ein Spannungsminimum, herrscht. - Dieses Brückenminimum wird mit einem empfindlichen Nullinstrument angezeigt.
Ein Phasenabgleich (Verlustwinkel) erlaubt die Kompensation von Phasenverschiebungen, verursacht durch Leitungskapazitäten oder eine kapazitive Doppelschicht an den Elektroden selbst.
Die Ableseskala ist in Ohm oder Siemens geeicht. Ein Schalter gestattet die Umschaltung. Die Stellung des Bereichsschalters gibt an, mit welchem Faktor der abgelesene Skalenwert multipliziert werden muß. - Der reziproke Wert des Widerstandes wird als Leitwert bezeichnet und in Siemens (S) gemessen. - Polarisationseffekte werden einerseits durch Platinierung der Leitfähigkeitselektroden (große Oberfläche) und andererseits durch Anlegen von Wechselstrom (50 Hz bzw. 3 kHz) vermieden. 3 kHz ist dort zu benutzen, wo die Polarisation der Substanz schon einen störenden Einfluß haben kann, also bei mittleren und größeren Leitfähigkeiten. - 50 Hz dagegen ist dort zweckmäßig, wo bei sehr kleinen und kleinsten Leitfähigkeiten die Kapazität der Zuleitung zur Meßzelle stören kann, bzw. auch die kapazitive Doppelschicht der Elektroden.
Bei den vorgenommenen Messungen wurde sowohl bei 50 Hz als auch bei 3 kHz gemessen.

7) Dichtebestimmung

Da von einer der Substanzen, die indiziert wurden, nämlich dem Methyl-Thallium (III)-sulfid, eine größere Menge dargestellt werden konnte, wurde von dieser Substanz die pyknometrische Dichte bestimmt, um so Z, die Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle, und $d_{rö}$, die röntgenographische Dichte zu berechnen.

Die Dichte der Substanz wurde nach der von W. Biltz (1922) angegebenen Methode mit dem Pyknometer ermittelt. Dabei diente Ligroin als Pyknometerflüssigkeit, das eine Dichte von $d_4^{25} = 0,76050\ g/cm^3$ hat. Die Dichte der Substanz lässt sich dann nach der Formel berechnen:

$$d_4^{25} = \frac{a \cdot b}{(c + a) - 1}$$

mit a = Substanzeinwaage,

b = Dichte des Ligroins bei 25°C,

c = Gewicht des Pyknometers mit Ligroin,

l = Gewicht des Pyknometers mit Ligroin und Substanz bei 25°C.

Aus der ermittelten Dichte d, dem aus röntgenographischen Daten errechneten Volumen V der Elementarzelle, dem Molekulargewicht M und der Loschmidtschen Zahl N_L kann man die Anzahl Z der Formeleinheiten pro Zelle nach der Formel

$$Z = \frac{V \cdot d \cdot N_L}{M}$$

berechnen. Diese makroskopisch erhaltene Dichte d ist meistens etwas zu niedrig, so daß man Z auf die nächste ganze Zahl aufrunden muß. Man erhält die wahre Dichte $d_{rö}$, indem man dieses Z in folgende Gleichung einsetzt und nach $d_{rö}$ auflöst:

$$d_{rö} = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_L}$$

Die Werte der Loschmidtschen Zahl und der Atomgewichte werden den Logarithmischen Rechentafeln von F.W.Küster entnommen.

8) Dünnschichtchromatographische Tests

Von einigen Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylaten wurden nach dem aufsteigenden Verfahren die Rf-Werte ermittelt. Die Sichtbarmachung erfolgte im UV-Licht.

9) Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichtsbestimmungen eines Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylats in zwei verschiedenen org. Lösungsmitteln wurden bei Pascher, Bonn, durchgeführt. Sie wurden nach der vaporimetrischen Methode angefertigt.

10) Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch mit Mikroskop der Fa. Reichert (Österreich) bestimmt. Alle Angaben erfolgten unkorrigiert.

IV Zur Darstellung der Verbindungen

1) Allgemeines

Aufgabe dieser Arbeit war es, einige Monoorganylsalze (Monoalkyl- bzw. Monoarylsalze) von Thallium der Oxydationsstufe +3 in erster Linie mit H_2S und H_2Se, jedoch auch mit Monophenylphosphin und Alkylmercaptan umzusetzen, und die Reaktionsprodukte spektroskopisch und analytisch zu untersuchen. Auch sollten durch Diffraktogramme bzw. Debye-Scherrer-Aufnahmen erste Hinweise ihrer kristallinen Beschaffenheit erhalten werden.

Zum Vergleich wurden auch von den Vorstufen der Umsetzungsprodukte, nämlich den Dialkyl-Thallium(III)-halogeniden, den Dialkyl-Thallium(III)-carboxylaten und den Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylaten (überwiegend Isobutyrate) IR-Spektren und in einigen Fällen auch Raman-Spektren aufgenommen und diskutiert. - Leitfähigkeitsmessungen sollten Auskunft über den ionischen bzw. kovalenten Charakter von Metall-Carboxylat-Bindungen geben.
Die für die Umsetzungen notwendigen Monoalkyl-Thallium(III)-carboxylate wurden in einigen Fällen aus den Dialkyl-Thallium(III)-carboxylaten durch Reaktion mit Hg(II)-carboxylat in abs. $CHCl_3$ bwz. abs. CH_3OH erhalten. (Kurosawa und Okawara).
Es wird jedoch auch ein günstigeres Verfahren angewendet, nach dem in einer Eintopfreaktion die Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate direkt aus den Dialkyl-Thallium(III)-bromiden bzw. besser -jodiden dargestellt werden können.
Auch werden Verfahren benutzt, nach denen eine direkte Darstellung des gewünschten Verbindungstyps RTlS ermöglicht wird, ohne daß Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate isoliert werden müssen. - Diese letzteren Verfahren ergaben sich erst im Verlauf dieser Arbeit.
Das Monophenyl-Thallium(III)-chlorid wird in einer Einstufenreaktion durch Umsetzung von Phenyl-Boronsäure (Phenyl-$B(OH)_2$) mit $TlCl_3$ in wässriger Lösung dargestellt.

2) Zur Darstellung der Dialkylthalliumhalogenide

a) Allgemeines

Ausgehend von den Dialkylthalliumhalogeniden, in diesem Fall den Dialkylthalliumbromiden, ließen sich die benötigten Dialkylthallium-jodide, -hydroxyde, -karbonate und schließlich die Dialkylthallium-isobutyrate darstellen.

Für die Darstellung der Dialkylthallium-halogenide (-bromide) bietet sich die Alkylierung von kristallwasserfreiem Thallium(III)-chlorid mittels einiger durch Grignard-Reaktion darstellbarer Alkyl-Magnesiumbromide an, denn auf diese Weise waren auch die Alkylverbindungen des Zinns, des Bleis und des Quecksilbers zugänglich geworden. Die entstehenden Dialkylthalliumhalogenide scheinen energetisch besonders begünstigt zu sein, denn in ätherischer Lösung bleiben Alkylierungen und Arylierungen mit Grignard-Reagenzien stets auf der Stufe der Diorgano-Verbindung stehen.

Ersetzt man Diäthyläther als Lösungsmittel durch Tetrahydrofuran, so gelingt es unter bestimmten Bedingungen, auch Trialkyl-thalliumverbindungen darzustellen (L.W. Pohlmann und F. Brinkmann). Monoalkyl-thalliumverbindungen sind auf diese Weise jedoch nicht zugänglich.

In den Thalliumalkylverbindungen vom Typ R_2TlX sind die Eigenschaften von Thallium der Oxydationsstufe +3, wie sie sich in seinen einfachen Verbindungen dieser Oxydationsstufe bemerkbar machen, vollkommen verdeckt. Typisch für die einfachen Thallium(III)-salze ist ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Thallium(III)-chlorid ist schon in konzentrierter, wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert. Thallium(III)-nitrat und -sulfat werden schon durch geringe Mengen Wasser unter Abscheidung von Thallium(III)-hydroxyd hydrolysiert.

Im Gegensatz dazu sind die Thallium-dialkylverbindungen gegen Wasser und sogar gegen heiße Alkalilaugen beständig. In den Lösungen bildet Thallium(III) mit den beiden Alkylen ein einwertiges Ion $(R_2Tl)^+$ von stark elektropositivem Charakter, das bei allen Umsetzungen als solches erhalten bleibt. Aus diesem Grund sind

seine Verbindungen dieser Art vergleichbar mit denen der Alkalimetalle bzw. denen von Thallium der Oxydationsstufe +1. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich nicht nur auf die starke Basizität der Hydroxyde R_2TlOH, die in jeder Beziehung dem Thallium(I)-hydroxyd gleichen, sondern zum Teil auch auf die Löslichkeitsverhältnisse und das Ausschen der Salze. - Meyer und Bertheim konnten durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung von gelösten Dialkylthalliumsalzen zeigen, daß der Gang der elektrolytischen Dissoziation dem anderer binärer, relativ stark dissoziierter Elektrolyte annähernd parallel geht.

Die Reaktion der Alkyl-Magnesiumhalogenide der benutzten Grignard-Reagenzien mit wasserfreiem Thallium(III)-chlorid in ätherischer Lösung verläuft im Sinn der Bruttogleichung:

$$TlCl_3 + 2\ R\text{-}Mg\text{-}Cl \longrightarrow R_2TlCl + 2\ MgCl_2$$

Diese Reaktion verläuft mit positiver Wärmetönung.

Bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen bezüglich der Reaktionstemperatur und der Konzentration des Alkyl-Magnesiumhalogenids im Reaktionsmedium können auch gute Ausbeuten erhalten werden (50-80%).

Es ist zur Erzielung guter Ausbeuten erforderlich, stets die Magnesiumverbindung in nur geringem Überschuß anzuwenden und zur ätherischen Thallium(III)-chlorid-Lösung (nicht umgekehrt) langsam zutropfen zu lassen. Denn ein Überschuß des Alkyl-Magnesiumhalogenids auf das schon gebildete Dialkyl-Thallium(III)-halogenid wirkt reduzierend in dem Sinn, daß Thallium(I)-halogenide (z.B. Thallium(I)-bromid) gebildet werden.

Bei dieser Reaktion werden wahrscheinlich zwei Chloratome des $TlCl_3$ im Sinn einer nucleophilen Substitution durch die negativierten Alkylgruppen des Alkyl-Magnesiumhalogenids ersetzt.

Was die Wahl des Thallium(III)-halogenids betrifft, so ist man in allen Fällen an die Anwendung des Chlorids gebunden, weil das Bromid schwer zugänglich ist

und außerdem leicht der Reduktion unterliegt, während das Jodid wahrscheinlich nicht existenzfähig ist. Auch von den Alkyl-Magnesiumhalogeniden sind die Chloride am besten geeignet. Sie ergeben bei Einwirkung auf $TlCl_3$ die besten Ausbeuten und ein sehr reines Reaktionsprodukt.

Auch die Bromide sind gut verwendbar. Man muß aber damit rechnen, daß bei Reaktion von Magnesiumalkylbromid mit $TlCl_3$ das Hauptprodukt der Reaktion, das schwerer lösliche Dialkylthalliumbromid, mit dem gleichzeitig entstehenden leichter löslichen Chlorid verunreinigt ist.

Vollständig ungeeignet sind die Alkyl-Magnesiumjodide. Sie wirken zwar äußerst energisch auf $TlCl_3$ ein, die Reaktion läuft aber ab unter Jodabscheidung und Reduktion des größten Teils des angewandten Thalliumsalzes zu Thallium(I)-jodid.

Zur Darstellung von kristallwasserfreiem $TlCl_3$ genügt es, wenn das käufliche Tetrahydrat eine Woche mit einem Überschuß an wasserfreiem Cu(II)-sulfat in absolutem Äther geschüttelt wird. Nach Abfiltrieren wird die ätherische Lösung eingesetzt.

Versuche, das erforderliche kristallwasserfreie $TlCl_3$ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Thallium(III)-oxyd oder Tetrahydrat zu erhalten, führten nur zu einem stark verunreinigten Produkt, das bei Aufnehmen mit absolutem Äther eine graubraune Lösung ergab. Bei Verwendung der von den Verunreinigungen abfiltrierten ätherischen Lösung ergab sich infolge des geringen $TlCl_3$-Gehaltes (Kontrolle durch quantitative Bestimmung des Thalliums) auch eine schlechtere Ausbeute.

Darstellung des Grignard-Reagenz und Umsetzung mit $TlCl_3$: Das Grignard-Reagenz wird dargestellt durch Reaktion von 1 Mol des Halogenalkyls auf 1 Mol vorgelegte Magnesiumspäne in ätherischer Lösung. Die vorgelegten Magnesiumspäne werden vor der Reaktion mit einigen Körnchen Jod angeätzt. Die Reaktion setzt bei den Methyl- und Äthyl-halogeniden nach kurzer Zeit intensiv ein, so daß bei weiterem Zutropfen der ätherischen Alkylhalogenid-Lösung der Äther am Rückfluß siedet. Man reguliert die Zutropfgeschwindigkeit so ein, daß der Äther etwa mit der gleichen Tropfgeschwindigkeit vom Rückflußkühler abtropft.

Zur Ausführung der Alkylierung wird zur ätherischen Thalliumchloridlösung etwa das dreifache Molverhältnis an Alkyl-Magnesiumhalogenid in Äther bei tiefer Temperatur tropfenweise zugegeben.

Die Reaktion läuft exotherm ab. Schon zu Beginn des Zutropfens fällt das Reaktionsprodukt in Form eines feinkörnigen weißlichen Niederschlags aus. Jedoch bei Darstellung der TMS- und der Neopentylverbindung fällt das Reaktionsprodukt erst aus, wenn schon etwa die Hälfte der entsprechenden ätherischen Grignard-Verbindung zugegeben ist. - Das zeigt, daß in diesen beiden Fällen erst eine höhere Konzentration des Alkyl-Magnesiumhalogenids zum Einsetzen der Reaktion führt.

Der Grund dafür könnte eine geringere Polarisierung zwischen dem an Mg gebundenen C-Atom des jeweiligen Alkylrestes und Mg sein. Damit wäre für dieses Verhalten ein erhöhter kovalenter Bindungsanteil der Mg-C-Bindung verantwortlich. Es können möglicherweise außerdem auch sterische Gründe in Frage kommen.

Gegen Ende der Reaktion bildet sich an der Eintropfstelle eine gelbe Fällung, hervorgerufen durch geringe Mengen an Thallium(I)-bromid. Nach Beendigung der Reaktion gibt man das Reaktionsprodukt in eine entsprechende Halogenwasserstoff-Eismischung. (Bei Darstellung der Bromide in eine HBr-Eismischung.) Das Reaktionsprodukt sieht bei gutem Ablauf der Reaktion fast farblos aus. Es wird abgesaugt und zur Trocknung mit wenig Methanol nachgewaschen.

Da die so entstehenden Thalliumdialkyl-halogenide in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind, lassen sich größere Mengen derselben aus diesen Lösungsmitteln nicht gut umkristallisieren. Viel leichter lösen sie sich dagegen in basischen Flüssigkeiten wie Kalilauge, Natronlauge oder Pyridin, ohne daß Zersetzung eintritt. Kocht man ihre Lösung in Natronlauge, so scheiden sie sich beim Erkalten unverändert wieder aus.

Zur Reinigung des Rohproduktes wird dieses aus Alkalilauge oder Pyridin umkristallisiert bzw. mit Pyridin extrahiert. Beim Erkalten scheiden sich die Verbindungen in sehr reinem Zustand in Form glänzender Blättchen ab.

Was die Überführung der Halogenverbindungen ineinander betrifft, so kann diese

entsprechend der vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark abnehmenden Löslichkeit, durch doppelte Umsetzung ihrer Lösungen mit KBr oder KJ geschehen.

b) Vergleich der Dialkyl-Thallium(III)-halogenide mit Alkyl-Quecksilberverbindungen

Zur Erklärung der Eigenschaften der Dialkyl-Thalliumsalze, insbesondere der Stabilität des $(R_2Tl)^+$-Ions ist ein Vergleich mit den Alkyl-Quecksilberverbindungen angebracht. Man kann Dialkyl-Thalliumsalze (R_2TlX) vergleichen mit Alkyl-Quecksilbersalzen vom Typ RHgX. Die ersteren sind jedoch viel stärker ionisiert. Verbindungen vom Typ R_2TlBr sind infolgedessen ionisch aufgebaute Salze, während Verbindungen vom Typ RHgX (X = Halogen) vollständig kovalent sind. - In der Reihe der Alkyl-Quecksilbersalze muß man zu wesentlich weniger koordinativen Anionen übergehen als es das Bromid ist, wie z.B. zum entsprechenden Nitrat, um Alkyl-Quecksilbersalze zu finden, die vergleichbar ionisch sind wie Dialkyl-Thallium(III)-halogenide.
Das Dialkyl-Thallium(III)-ion R_2Tl^+ ist isoelektronisch mit Dialkyl-Quecksilber, R_2Hg und nach Powell und Crawfoot (1934) linear aufgebaut.
Dies könnte ein wesentlicher Grund sein für die stärker ausgeprägte Ionisierung der Dialkyl-Thallium(III)-salze, verglichen mit der Reihe der Alkyl-Quecksilbersalze.

Denn die Ionisierung von R_2TlX ermöglicht es dem Thallium, daß seine bindenden Orbitale von einer sp^2-Hybridisierung in eine sp-Hybridisierung übergehen. - Auf diese Weise ist Thallium in der Lage seine zwei Metall-Kohlenstoffbindungen des kovalenten Moleküls durch zwei stärkere und weiter voneinander entfernten Bindungen im R_2Tl^+-Ion zu ersetzen. - Im Gegensatz dazu bewirkt die Ionisation von RHgX keinen wesentlichen Unterschied in der sp-Hybridisierung seiner einzigen Metall-Kohlenstoffbindung. Deswegen erfährt das RHg^+-Ion dadurch keinen vergleichbaren entsprechenden Beitrag zu seiner Stabilisierung.

V. Die Verbindungen

A) Die Dialkyl-Thallium(III)-halogenide

Es wurden in fast allen Fällen die Bromide dargestellt. Nur für den Fall der Isopropylverbindung wurde das Chlorid hergestellt, da nach Krause und Grosse (1925) nur die Reaktion des Alkyl-Magnesiumchlorids mit $TlCl_3$ noch brauchbare Ausbeuten des reinen Produktes ergab. (Etwa 20%, nach Umkristallisieren aus NH_3 25%-ig.)

Die Bromide wurden alle, mit Ausnahme der Methylverbindung aus Pyridin umgefällt bzw. umkristallisiert, dem etwa 10 Volumenprozent einer fast gesättigten wässrigen KBr-Lösung zugesetzt war. - Bei dem Umfällungsvorgang wurde das R_2TlBr-Rohprodukt in einem mäßigen Überschuß der KBr-haltigen Pyridinlösung in der Siedehitze gelöst, und vom nichtlöslichen Anteil durch ein Faltenfilter abfiltriert. Dieser nicht lösliche Anteil besteht überwiegend aus Tl(I)-halogeniden. Man lässt beim Abkühlen soweit wie möglich auskristallisieren. Der in Lösung verbliebene Anteil kann nach Absaugen des auskristallisierten Produktes aus der Mutterlauge durch langsames Zugeben von H_2O nachgefällt werden. (R_2TlBr ist in H_2O fast unlöslich).

Die Dialkyl-Thallium(III)-jodide sind nach Meyer und Bertheim (1904) für die Darstellung von Dialkyl-Thallium(III)-hydroxid bzw. Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat durch Reaktion des Halogenids mit Ag_2O in wässrigem Medium am besten geeignet. - Sie werden dargestellt durch mehrstündiges gelindes Kochen der Bromide in der wässrigen Lösung eines etwa dreifachen Überschußes an Kaliumjodid, der auf 100 ml etwa 3-5 ml Pyridin zugesetzt wurden.

a) Dimethyl-Thallium(III)-bromid und -jodid

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Reaktion von Methyl-Magnesiumbromid mit kristallwasserfreiem $TlCl_3$ in abs. Äther (Meyer-Bertheim).

1) Methyl-Mg Br : In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer wurden 5,1 g Magnesiumspäne in 100 ml abs. Äther vorgelegt. Die Magnesiumspäne waren vorher mit einigen Körnchen Jod angeätzt worden. Die beiden seitlichen Öffnungen des Dreihalskolbens waren mit zwei Trockeneiskühlern verschlossen, von denen die Mantelöffnung des einen mit einem Trockenrohr verschlossen wurde. Die Mantelöffnung des anderen war über eine Schliffolive dicht mit einem PVC-Schlauch verbunden. Das andere Ende des Schlauches wurde mit einer geöffneten Ampulle, die 20 g CH_3Br enthielt, dicht verbunden. Darauf wurden die Trockeneiskühler mit einer etwa -30°C kalten Methanol-Trockeneismischung langsam zu etwa 2/3 gefüllt. Nach Füllung der Trockeneiskühler durfte die Apparatur nicht mehr geöffnet werden (Kondensation der Luftfeuchtigkeit). Während der ganzen Reaktion wurde die Methanol-Trockeneismischung in den Kühlern durch Zugabe von Trockeneis bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde durch Herausheben der Ampulle aus einem Becherglas mit Eiswasser ein Teil des Methylbromids in den Dreihalskolben hineinkondensiert. Nach leichtem Erwärmen der Reaktionsmischung auf etwa 30°C setzte nach einiger Zeit die Reaktion ein. Nach anfänglicher Trübung fiel ein weißlicher Niederschlag aus, der aber während der Reaktion wieder verschwand. Der in der Ampulle verbliebene größte Teil des Methylbromids wurde darauf so in die Reaktionsmischung hineinkondensiert, daß die energisch ablaufende Reaktion in Gang gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe des Methylbromids wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch etwa eine Stunde gerührt. Bis auf einen sehr kleinen Teil hatte sich das Magnesium bei der Reaktion umgesetzt.

2) Dimethyl-Thallium(III)-bromid : 27 g $TlCl_3 \cdot 4\ H_2O$ waren in 100 ml abs. Äther gelöst worden. Diese Lösung wurde mit etwa der gleichen Gewichtsmenge $CuSO_4$ (wasserfrei) in einem 250 ml-Einhalskolben etwa eine Woche geschüttelt

Die vom Kupfersulfat schnell abfiltrierte Lösung wurde in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tieftemperaturthermometer, verschlossenem Tropftrichter und Trockenrohr vorgelegt. Der Tropftrichter wurde mit der auf 0°C vorgekühlten, nach (1) hergestellten ätherischen Lösung des Methyl-Magnesiumbromids gefüllt und schnell verschlossen. Bei einer Innentemperatur von etwa -20°C wurde das

Grignard-Reagenz tropfenweise so zugegeben, daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über -15°C anstieg (exotherme Reaktion).
Schon bei Beginn der Zugabe fiel das Reaktionsprodukt als feinkörniger, weißlicher Niederschlag aus. Nach etwa zwei Stunden war die Zugabe beendet und es zeigte sich in der Nähe der Eintropfstelle ein gelber Beschlag an der Glaswand des Kolbens, hervorgerufen durch geringe Mengen TlBr. Dieses war entstanden durch Reduktion von schon gebildetem Dimethyl-Thallium(III)-bromid durch überschüssiges Grignard-Reagenz. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch etwa eine Stunde bei -15°C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch in HBr-Eiswasser geschüttet, um bei der Reaktion nicht verbrauchtes Grignard-Reagenz durch Hydrolyse zu zerstören. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, einige Male mit Wasser und einmal zur Trocknung mit Methanol ausgewaschen.

Das Reaktionsprodukt wurde nach dem ersten Ansatz im Soxhlet mit Pyridin extrahiert. Es zeigte sich, daß es aber wesentlich günstiger war, das Reaktionsprodukt aus 2n NaOH umzukristallisieren, da sich die Methylverbindung im Gegensatz zu den höheren Homologen nur schlecht in Pyridin löste. Das umkristallisierte Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser und etwas Methanol nachgewaschen.

Dimethyl-Thallium(III)-bromid :

Fp. (gef.) : über 280°C (Zers.)
Fp. (Lit.) : über 275°C (Zers.)
Ausbeute : 54%, bezogen auf $TlCl_3$

IR-Spektrum (KBr) :	3020 w.br.	C-H-Valenz asym.
	2940 w.	C-H-Valenz sym.
	1190 w.	H-C-H-Deformation sym.
	800 s.br.	CH_3-Rocking-Schw.
	547 m.s.	C-Tl-C-Valenz asym.

Dimethyl-Thallium(III)-jodid : (Durch Umsetzung des obigen Bromids mit Pyridin-haltiger wässriger KJ-Lösung)

Fp. (gef.) : 262-264°C (Zers.)
Fp. (Lit.) : 264-265°C (Zers.)

Obige Zuordnungen wurden nach Siebert, und Deacon und Green (1967) getroffen.

Eine bei 3020 cm^{-1} liegende breitere, etwa 3 mm tiefe Bande kann der asymmetrischen C-H-Valenzschwingung zugeordnet werden, während die bei 2940 liegende schwache, aber scharf ausgeprägte Bande eindeutig der symmetrischen C-H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. - Die schwache, aber ausgeprägte Bande bei 1190 ist der symmetrischen H-C-H-Deformationsschwingung der CH_3-Gruppe zuzuordnen. - Nach Siebert ist die Lage dieser Schwingung charakteristisch für das jeweilige Element, an das die CH_3-Gruppe gebunden ist.

Nach Siebert könnte die Bande bei 800 (gleichmäßig, stark und breit) der entarteten H-C-Tl-Deformationsschwingung zugeordnet werden, da bei den beiden benachbarten Elementen Hg und Pb Banden bei 750 cm^{-1} bzw. 770 cm^{-1} dieser Schwingung zugeordnet werden. - Vergleicht man jedoch Bandenlage und -form mit den CH_2-Rocking-Schwingungen anderer Dialkyl-Thallium(III)-halogenide, so erscheint es in diesem Fall naheliegend, diese Bande mit Deacon und Green der CH_3-Rokking Schwingung zuzuordnen. - Die bei 547 cm^{-1} liegende mittelstarke, scharf ausgeprägte Bande ist eindeutig der asymmetrischen C-Tl-C-Valenzschwingung zuzuordnen. - Sie ist jedoch gegenüber der entsprechenden Bande der Monomethylverbindungen (Methyl-Thallium(III)-sulfid und -selenid) als auch gegenüber dem von Siebert angegebenen Wert um 40 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. - Diese Bande kann nach Siebert bis 100 cm^{-1} schwanken. - Jedoch stimmt sie fast vollständig überein mit der Wellenzahl die Deacon und Green für diese Bande angeben (nämlich 548 cm^{-1}).

Deacon und Green haben unter Annahme einer D_{3d}-Symmetrie die Bandenlagen für das Dimethyl-Thallium(III)-Kation, und zum Vergleich auch für Quecksilberdimethyl berechnet. Diese Berechnung erfolgte sowohl für einige Raman-aktive als auch IR-aktive Bandenlagen. Mit diesen berechneten Bandenlagen werden die oben erwähnten, beobachteten Banden verglichen:

Einige von Deacon und Green berechnete Frequenzen (cm^{-1}) von $(CH_3)_2Tl^+$ und $(CH_3)_2Hg$ im Vergleich mit in dieser Arbeit gefundenen Bandenlagen (cm^{-1}) :

Symmetrie-spezies	Zuordnung	Me_2Tl^+ berechnet	Me_2Tl^+ gefunden	Me_2Hg berechnet
a_1g	δ Me sym.	1183	1190	1181
(Raman-aktiv)	ν (CMC) sym.	518	493 (Raman)	512
a_{2u}	δ Me sym.	1199	1190	1205
(IR-aktiv)	ν (CMC) asym.	548	547	549
e_g (Raman-aktiv)	Me rock.	802	800	700
e_u	Me rock.	805	800	787
(IR-aktiv)	δ (CMC)	118	-	156

Diese Gegenüberstellung sichert zusätzlich die getroffenen Zuordnungen für die gefundenen Banden : CH_3-Def. sym. (1190), CH_3-Rocking (800), C-Tl-C. Valenz, asym. und C-Tl-C-Valenz sym.
Durch Vergleich dieser Banden mit den berechneten des $(CH_3)_2Hg$ wird auch die Theorie bestätigt, daß das $(CH_3)_2Tl^+$-Kation ein lineares, dreiatomiges System wie $(CH_3)_2Hg$ ist.

b) Die übrigen Dialkyl-Thallium(III)-halogenide

Alle übrigen Dialkyl-Thallium(III)-halogenide wurden nach Meyer u. Bertheim und Krause u. Grosse dargestellt, durch Reaktion von 0,15 Mol Alkyl-Magnesiumbromid mit 0,05 Mol Thallium(III)-chlorid in abs. Äther. Nur im Fall der $i\text{-}C_3H_7$-Verbindung wurde das Alkyl-Magnesiumchlorid verwendet.

Auch die nicht von den oben erwähnten Autoren, aber im Verlauf dieser Arbeit als Ausgangssubstanzen dargestellten Dialkyl-Thallium(III)-halogenide ließen sich ohne Schwierigkeiten nach diesem Verfahren herstellen. - Dazu gehören Dialkyl-Thallium(III)-halogenide mit folgenden Alkylresten: n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Decyl-, Trimethylsilyl-methyl-, Neopentyl- und Cyclopropyl-.

Allgemeine Darstellungsvorschrift

Alkyl-Mg Br : Das Grignard-Reagenz wird dargestellt durch Reaktion von 0,15 Mol Alkylbromid, gelöst in 100 ml abs. Äther, mit 3,65 g Mg-Spänen (0,15 Mol).

Dialkyl-Thallium(III)-bromid : 20 g $TlCl_3 \cdot 4\ H_2O$ (etwa 0,05 Mol) werden in 100 ml abs. Äther gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Cu(II)-sulfat (wasserfrei) eine Woche geschüttelt. Die vom Cu(II)-sulfat schnell abfiltrierte ätherische Lösung wird in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tieftemperaturthermometer und Tropftrichter vorgelegt. In die auf $-20^{\circ}C$ abgekühlte Lösung von etwa 16 g $TlCl_3$ (0,05 Mol) wird unter Rühren die auf $0^{\circ}C$ abgekühlte Mg-Verbindung, gelöst in 100 ml Äther, tropfenweise zugegeben. Dabei sollte die Innentemperatur nicht über $-17^{\circ}C$ ansteigen. Danach wird zur Vervollständigung der Reaktion bei $-15^{\circ}C$ noch eine Stunde gerührt. Anschließend wird mit Eis und HBr zersetzt.

Die ätherische Schicht enthält nur geringe Mengen des Bromids. Die Hauptmenge ist mit etwas Tl(I)-bromid vermischt in dem weißen Niederschlag enthalten, der sich in der wässrigen Phase befindet.

Nach Absaugen und Auswaschen mit Wasser und etwas Methanol wird das Rohprodukt zur Trennung von Tl(I)-bromid und anderen Nebenprodukten aus Pyridin nach dem oben erwähnten Verfahren umgefällt. - Der größte Teil des Produktes kristallisierte nach Abkühlen aus. Der übrige Teil konnte nach Absaugen des Produktes aus der Mutterlauge mit Wasser nachgefällt werden. Das umkristalli-

sierte Produkt wird zur Entfernung anhaftenden Pyridins mit Wasser, und zur Trocknung mit wenig Methanol nachgewaschen.

1) a) Diäthyl-Thallium(III)-bromid

Fp. (gef.) : über 280°C
Fp. (Lit.) : über 270°C

Ausbeute der umgefällten Substanz : 65%, bezogen auf $TlCl_3$.

IR-Spektrum (KBr) :

2985 w.	(CH_2 asym. str.)	C-H-Valenzschwingungen
2960 w.	(CH_3 asym. str.)	
2920 w.	(CH_2 sym. str.)	
2865 m.w.	(CH_3 sym. str.)	
1450-1430 m.w.	(CH_3 asym. def.)	Deformations. Schw.
1425	(CH_2 sym. def.)	
1380 m.w.	(CH_3 sym. def.)	
1230 m.	(CH_2-wagging)	
1170 m.s.	CH_2-twist	
1040 m.	spezifische Gerüst- und Knickschwingungen des C_2H_5-Restes (980 u. 960: möglicherweise C-C-Valenz)	
980 m.		
960 m.		
700-690 v.s.br.	(CH_2-Rocking-Schwingung)	
500 m.	(C-Tl-C asym. Valenz (stretch))	
440 v.w.	(C-Tl-C sym. Valenz (stretch))	

Eine von Deacon und Green bei 443 cm^{-1} beobachtete, der C-Tl-C sym. Valenz-Schwingung zugeordnete Raman-Bande, bestätigt die Zuordnung der sehr schwachen IR-Bande bei 440 zur gleichen Schwingung. - Eine nicht lineare C-Tl-C-Struktur

ist unwahrscheinlich, denn sie bewirkte nach Deacon und Green eine stärkere Absorption für die symmetrische C-Tl-C-Valenzschwingung im IR-Bereich, als beobachtet werden kann. - Daraus geht hervor, daß die Struktur linear und ionisch ist, mit nur schwach gebundenen und verbrückenden Bromidionen.
Die asymmetrische C-Tl-C-Valenzschwingung bewirkt die starke Absorption bei 500 cm^{-1}. Die Schwingungen bei 1230 und 1170 cm^{-1} können nach Deacon und Green eindeutig der CH_2-wagging bzw. CH_2-twisting-Schwingung zugeordnet werden. Sie leiten diese Zuordnungen u.a. durch Vergleich mit einer entsprechenden Zuordnung bei Diäthyl-Quecksilber ab.

b) Diäthyl-Thallium(III)-jodid : (Durch Umsetzung des obigen Bromids mit Pyridin-haltiger, wässriger KJ-Lösung)

Fp. (gef.) : 184-185°C (Zers.)
Fp. (Lit.) : 185-186°C (Zers.)

Ausbeute: 62%, bezogen auf $TlCl_3$.

2) Di-n-propyl-Thallium(III)-jodid : (Hergestellt durch Umsetzung des zuvor dargest. Bromids mit pyridinhaltiger KJ-Lösung).

Fp. (gef.) : 184-186°C (Zers.)
Fp. (Lit.) : 183-185°C (Zers.)

Ausbeute: der umgefällten Substanz : 58%, bezogen auf $TlCl_3$.

IR-Spektrum (KBr) :

2970 s.	C-H-Valenz, CH_2 (-Tl) asym.	
2940 s.	C-H-Valenz, CH_3 asym.	
2880 m.s.	C-H-Valenz, CH_3 sym. oder CH_2 (-C) sym.	
1460 m.s.	CH_2 (-C) sym. def.	
1430 m.	CH_2 (-Tl) sym.def.	C-H-Deformationsschw.
1380 s.	CH_3 sym.def.	

1330 w.
1300 w.
1210 w.
1160 s. } CH_2-wagging und-twisting-Schw.

1080 s, 1025 w, 1000 s, 800 m.s., (C-C-Gerüst-, Knick- und Deformationsschwingungen des Propylrestes).

700 v.s. CH_2-rocking

600 m. Valenz (C-Tl-C) asym.
560 v.w. Valenz (C-Tl-C) sym.

Die obige Zuordnung wurde nach Deacon und Green vorgenommen. In ihrem Artikel führen sie zum Vergleich auch noch die entsprechenden IR-Banden von festem C_3H_7J an.
Nach Braun und Sheppard (1954) hat n-Propyljodid im festen Zustand trans-Konformation. - Vergleicht man dessen Banden mit denen von $(n\text{-}C_3H_7)_2TlBr$, so ist es sehr naheliegend bei der Thallium-Verbindung ebenfalls eine trans-Konformation anzunehmen. - Zusätzliche Banden, die man nach Braun und Sheppard für eine gauche-Form erwarten könnte, sind nicht vorhanden. - Ein Vergleich mit dem von Taimsalu und Wood (1963) angeführten Spektrum von Tetra-n-Propylzinn stützt die Annahme, daß nur trans-Konformation bei der Dipropyl-Thalliumverbindung vorliegt. Die Banden bei 600 und 560 cm^{-1} können der asymmetrischen und symmetrischen C-Tl-C-Valenzschwingung der trans-form zugeordnet werden. - Die niedrigere Frequenz ist nach Deacon und Green zu hoch, als daß man sie der symmetrischen Schwingung der gauche-Form zuordnen könnte.
Außerdem fällt ein großer Sprung in den C-Tl-C-Valenzschwingungen auf, beim Übergang vom Diäthyl-Thalliumhalogenid zur entsprechenden Propylverbindung.
Die starke Bande bei 700 cm^{-1} ist wieder der CH_2-Rocking-Schwingung zuzuordnen.
Ein großer Teil der anderen Banden können typischen Gruppenschwingungen zugeordnet werden, während 1330 cm^{-1} bis 1160 cm^{-1} wahrscheinlich die Grenzen des CH_2-wagging- und -twisting-Bereichs sind.
Jedoch gehören die Banden von 1080 - 800 cm^{-1} wahrscheinlich zum Bereich

der Fundamental-Schwingungen, die nicht als definierte Gruppenschwingungen angesehen werden können.

3) Di-n-butyl-Thallium(III)-bromid :

Fp. (gef.) : 250-260°C
Fp. (Lit.) : 240-250°C (nach Krause und Grosse, 1925)

Ausbeute der gereinigten Substanz: etwa 60%, bezogen auf $TlCl_3$.

IR-Spektrum (KBr) :

2960 m.s, 2923 m.s, 2860 m (C-H-Valenz); 1465 s, (CH_3 asym.Def.); 1450 m (CH_2 (-C) sym.Def.); 1420 w (CH_2 (-Tl) sym.Def.); 1380 m (CH_3 sym.Def.); 1300 w, 1285 w, 1265 m.w, 1190 m.w (CH_2-wagging und twisting); 1145 s, 1080 m.s, 1010, 875 s;

690-700 v.s	(CH_2-rock)
610 m.w	C-Tl-C stretch asym.
563 w	C-Tl-C stretch sym.

610 bzw. 563 cm^{-1} sind die Frequenzen der asym. bzw. der symmetrischen C-Tl-C-Valenzschwingung für die trans-Konformation.
Die übrigen Bandenlagen entsprechen denen der vorhergehenden Spektren.

4) $(n\text{-Pentyl})_2$-TlBr :

Fp. 212-215°C (Zers.)

IR-Spektrum (KBr) :

2950 m.s, 2920 s, 2860 m.s (C-H-Valenz); 1465 u. 1450 m (CH_3 asym.Def.) 1450 m (CH_2 (-C) sym.Def.); 1420 w (CH_2 (-Tl) sym.Def.); 1380 (CH_3 sym.Def.); 1290 w, 1260 w, 1145 m (CH_2-wagging u. twisting); 1095 m.s, 1040, 1020 w, 990 w, 920 m, 820 m, 800 m.s.

685-700 s	(CH_2-rock)
603 m	C-Tl-C stretch asym.
560 m.w	C-Tl-C stretch sym.

5) $(n\text{-Hexyl})_2TlBr$: (umgefällt aus wässriger, KBr-haltiger Pyridinlösung)

Fp.: 224-227°C (Zers.)

IR-Spektrum (KBr) :

2950 s, 2930 s, 2918 s, 2870 m.s, 2840 s (CH-Valenz); 1468 v.s (CH_3 asym.Def.); 1447 m (CH_2 (-C) sym.Def.); 1420 w (CH_2 (-Tl) sym.Def.); 1373 m (CH_3 sym. Def.); 1300 m, 1280 m.w, 1240 m.w, 1230 m, 1180 (CH_2-wagging u. twisting); 1140 s, 1100 m.s, 1042, 1030, 1015, 1000 m-w, 945 s, 890 m, 840 m.s, 760 s, 720 m;

690 v.s	(CH_2-rock)
603 m	C-Tl-C asym. stretch
568 m.w	C-Tl-C sym. stretch

6) $(n\text{-Octyl})_2TlBr$: (umgefällt aus wässriger, KBr-haltiger Pyridinlösung)

Fp.: 210-212°C (keine Zers.)

IR-Spektrum (KBr) :

2960 m.s, 2910 s, 2870, 2845 m.s (C-H-Valenz); 1468 v.s, 1448 m, 1422 m, 1374 m.w (C-H-Def.); 1310 w, 1300, 1287, 1270, 1250, 1220, 1210, 1175 (m-w) (CH_2-wagging u. twisting); 1137 s, 1110 m.s, 1035 m, 1028 m, 980 m.s, 908 m, 890 w, 830 m.s, 766 w, 720 s (Fundamental-Schwingungen wie C-C-Gerüstschw. und Knick);

690 v.s	(CH_2-rock)
600 w	C-Tl-C-Valenz asym.
568 m.w	C-Tl-C-Valenz sym.

7) $(n\text{-Decyl})_2TlBr$: (umgefällt wie die vorhergehenden Dialkyl-Thalliumbromide)

Fp.: 197-198°C (keine Zers.)

IR-Spektrum (KBr) :

2960 s, 2920 v.s, 2870 m, 2850 s (C-H-Valenz); 1470 v.s, 1423 m, 1370 w (C-H-Def.);

1303 - 1175 : 10 Banden der Intensität w (CH_2-wagging u. twisting);
1137 - 720 : 12 Banden der Intensität m-s (Fundamental-Schw.)

690 s	(CH_2-rock)
603 w	C-Tl-C-Valenz asym.
568 m.w	C-Tl-C-Valenz sym.

Bei den vorhergehenden Spektren ist spätestens von der n-Hexylverbindung an zu beobachten, daß die Banden der CH_2-twisting u. -wagging-Schwingungen mit zunehmender Größe des Alkylrestes an Zahl erheblich zunehmen, jedoch ihre Intensität stark abnimmt. - Dagegen nehmen die Banden der Fundamentalschwingungen in der gleichen Richtung sowohl an Zahl wie an Intensität zu.
Außerdem ist zu beobachten, daß von der n-Butylverbindung an, in Richtung größer werdender n-Alkylreste, die symmetrische C-Tl-C-Schwingung gegenüber der entsprechenden asymmetrischen Schwingung an Intensität etwas zunimmt.

8) $\left[(CH_3)_3C\text{-}CH_2\right]_2TlBr$: (Neopentyl$_2$TlBr)

Fp. des Jodids: 208-210°C (Zers. zu braungelber Substanz)

Ausbeute der gereinigten Substanz : etwa 70%, bezogen auf $TlCl_3$

IR- und Raman-Spektren des Bromids:
(Raman-Erregerlinie: 4880 Å, Ar^+, 1W; Interferenzfilter)

IR-Spektrum (KBr)	Raman-Spektrum	Zuordnung
2960 s 2925 m.s 2880 m 2860 m.s		C-H-Valenz
1468 v.s 1458 s	1472 m 1450 m	CH_3 u. CH_2 Def. asym.
1438 m-w	1416 w	
1390 m		(spezif. C-H-Def. der C-$(CH_3)_3$-Grupp
1368 s		(spezif. C-H-Def. der C-$(CH_3)_3$-Grupp
1360 s		
1244 s	1220 v.s	V_2 u. V_3 Gerüstschw. der C-$(CH_3)_3$-Gruppe
1120 s	1135 s	
1090 m.s		

1005 m	936 m, 920 s	
770 v.s	750 m	spez. CH_3-rock der C-$(CH_3)_3$-Gruppe
590 m	593 s	C-Tl-C-Valenz asym.
	456 s	C-Tl-C-Valenz sym.

Eine typische Besonderheit der Neopentylgruppe ist die im IR-Spektrum bei 1244 cm^{-1} auftretende starke Bande. - Nach Simpson und Sutherland fallen bei dieser Absorption für den Fall der Neopentylverbindungen die relativ lage-stabile V_2-Gerüstschwingung mit der stärker variablen V_3-Gerüstschwingung zusammen.
Diese Autoren fanden, daß in Paraffinen des Typs $(CH_3)_3C$ R starke Absorptionsbanden bei 1250 und 1200 cm^{-1} auftreten, immer wenn die 2.2-Dimethylgruppierung vorliegt. - Die erstgenannte V_2-Bande ist in der Lage ziemlich konstant und ändert sich in der Reihe nur um ein paar cm^{-1}, während die zweite, die V_3-Bande bei Neopentan mit der ersten zusammenfällt, und dann durch die Reihe hindurch, bei Veränderung des Restes R bis auf 1200 cm^{-1} abnimmt.
Die größere Lagestabilität der 1250 cm^{-1}-Bande ist zu erwarten, da sie von der V_2-Schwingung, einer Senkrechtschwingung der $(CH_3)_3C$-Gruppe, herrührt, und bei Änderung des Restes R der Kohlenwasserstoffkette weniger beeinflusst wird als die Parallelschwingung V_3.

9) $\left[(CH_3)_3Si\text{-}CH_2\right]_2TlBr$: (Di-Trimethylsilyl-methyl-Thallium(III)-bromid)

Auch diese Verbindung wurde nach der schon beschriebenen allgemeinen Methode zur Darstellung von Dialkyl-Thallium(III)-halogeniden, aus Trimethylsilyl-methyl-Magnesiumbromid und $TlCl_3$ in abs. Äther hergestellt.
Das dafür erforderliche Br-TMS wurde nach einer Methode von Brynolf (1959) aus Tetramethylsilan hergestellt.

a) Darstellung von Trimethylsilyl-methylbromid

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst Tetramethylsilan bromiert. Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen, wurde nach der Vorschrift von Brynolf (1959) in einer speziell angefertigten Bestrahlungsapparatur mit Zwangsumlauf gearbeitet. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Glasrohr, in das eine wassergekühlte Niederdruckquecksilberdampflampe taucht. Von unten wird durch eine eingeschmolzene Glasfritte Chlor eingeleitet. Ein in der Mitte angebrachter Überlauf, der in einen beheizbaren Kolben führt, sorgt dafür, daß bereits entstandenes Br-TMS aus der belichteten Reaktionszone entfernt wird. Nicht umgesetztes TMS wird aus dem Kolben abdestilliert, durch den mit $-20^{\circ}C$ kalten, Methanol gekühlten Rückflußkühler, ebenso wie das überschüssige Brom kondensiert, und in die Bestrahlungszone zurückgeführt.

Am oberen Rand des Reaktionsrohres wird noch ein Tropftrichter angebracht, aus dem kontinuierlich Brom und eventuell TMS zugetropft werden.

Es sind bestimmte Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, um Explosionen etc. zu vermeiden. Hierzu sollte die Apparatur möglichst sauerstoffrei gehalten werden. Ebenso sollte die Bromzufuhr möglichst langsam geschehen. Desgleichen sollten alle Teile der Nichtbestrahlungszone gegen Licht geschützt werden, besonders das Chloreinleitungsrohr, da es sonst leicht zu explosionsartigen Verpuffungen kommen kann (eventuell durch Chlor-Radikale).

Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen lagen die Ausbeuten bei mehreren Versuchen nur bei etwa 50%, bezogen auf eingesetztes Tetramethylsilan.
Das so gewonnene Br-TMS wurde anschließend mit Mg auf die übliche Art zum entsprechenden Grignard-Reagenz umgesetzt.

b) Die Verbindung

Fp. von $\left[(CH_3)_3Si\text{-}CH_2\right]_2TlBr$: $258\text{-}260^{\circ}C$ (keine Zersetzung)
Ausbeute: ähnlich wie bei der Neopentylverbindung: etwa 65%, bezogen auf $TlCl_3$.

Sowohl bei der Neopentyl- als auch bei der TMS-Verbindung konnte etwa 30°C vor dem Erreichen des Schmelzpunktes eine Umsublimierung der Substanz zu feineren Kristallformen beobachtet werden (sehr feine, faserartige, lange Nädelchen).

IR- und Raman-Spektren der Verbindung:
(Raman-Erregerlinie: 4880 Å, Ar^+, 1W; Interferenzfilter)

IR-Spektrum	Raman-Spektrum	Zuordnung
2955 s 2903 m 2895 m		C-H-Valenz
1407 w	1432 m.w	C-H-Def. der CH_2-Gruppe
1355 w	1368 m.w	
1262 m	1264 m.w	
1245 s		spez. CH_3-Def. sym. der $Si(CH_3)_3$-Gruppe
1020 m	1036 v.s	
1008 m		
868 s	856 m.w	Si-C-Valenz
833 s.v		spez. CH_3-rock der $Si(CH_3)_3$-Gruppe
772 m	722 w	
755 m.w	732 s	(spez. Bande der $Si(CH_3)_3$-Endgruppe)
713 m	708 m	(spez. Bande der SiC_x-Gruppierung)
690 m.w		
611 m.w	616 s	C-Tl-C-Valenz asym.
518 w	512 v.s	C-Tl-C-Valenz sym.

Schwingungen der Si-C-Bindung treten nach Bellamy alle im Spektralbereich 700-900 cm^{-1} auf und hängen sehr von der Art der Alkyl-Substituenten ab. So wurde die Si-C-Valenzschwingung in Tetramethylsilan bei 860 cm^{-1} zugeordnet,

in Tetraäthylsilan bei 733 cm^{-1}. Deswegen war obige Zuordnung der Bande bei 868 cm^{-1} zur Si-C-Valenzschwingung sehr naheliegend.

Nach Wright und Hunter zeigen Verbindungen, in denen $Si(CH_3)_x$-Gruppen vorhanden sind im Bereich von 800-850 cm^{-1} eine starke Bande, die speziell der CH_3-Rockingschwingung der $Si(CH_3)_x$-Gruppe zugeordnet wird. - Im vorliegenden Fall entspräche die Bande bei 833 cm^{-1} der Zuordnung zur CH_3-Rockingschwingung der $Si(CH_3)_3$-Gruppierung.

Nach diesen Autoren ist die Lage dieser Bande im oben erwähnten Bereich abhängig von der Zahl der vorhandenen Methylgruppen. - Diese Absorption scheint für die Anwesenheit von CH_3-Gruppen am Si spezifisch zu sein, zumal sie nach Richards und Thompson fehlt, wenn nur $SiCH_2$-Gruppen vorliegen.

Die starke und scharf ausgeprägte Bande bei 1245 cm^{-1} kann nach Young u.a. eindeutig der symmetrischen CH_3-Deformation zugeordnet werden.

10) $(Cyclopropyl)_2TlBr$:

Das bei der Darstellung dieser Verbindung durch Extrahieren des Rohproduktes mit KBr-haltiger, 25%-iger NH_3-Lösung erhaltene Produkt entsprach nur einer etwa 10%-igen Ausbeute, bezogen auf $TlCl_3$.

Die Substanz bestand nach Umkristallisieren aus sehr dünnen, gelblich-weißen Schüppchen.

Analyse der Substanz:

gefundene Werte:	berechnete Werte:
C : 19,56%	C : 19,66%
H : 2,73%	H : 2,73%
Br : 21,94%	Br : 21,81%

IR-Spektrum (KBr) :

3100 v.w, 2990 m.sh (CH-Valenz); 1425 m.sh (CH_2-Def.); 1395 m (CH-Def.), 1233 s, 1190 m, 1090 m.w; 1050 s (Gerüstschw. des Cyclopropanringes);

1032 v.s (typ. Ringdeformationsschwingung des Cyclopropylrestes); 865 v.s (ebenfalls typ. Bande der Cyclopropanstruktur);
803 v.s (möglicherweise CH_2-rock.); 775 w
490 m C-Tl-C-Valenz asym.
442 m C-Tl-C-Valenz sym.

Es fällt auf, daß die beiden C-Tl-C-Valenzschwingungen im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Dialkyl-Thalliumhalogeniden relativ eng zusammen liegen. Außerdem besitzen alle hier dargestellten Cyclopropylderivate eine C-H-Valenzbande knapp oberhalb von 3000 cm^{-1}.

11) $(Cyclohexyl)_2TlCl$:

Fp. (gef.) : 210-215°C (Zers.)
Fp. (Lit.) : 210-230°C (Zers.)

IR-Spektrum (KBr) :

2940 v.s, 2860 s; 1460 v.s, 1350 m, 1300 w, 1280 m, 1250 s, 1170 s, 1153 m, 1080 m, 1060 w; 998 s (typ. Bande für Cyclohexylderivate); 918 w, 885 w, 870 w, 850 m, 640 m.w;
500 w C-Tl-C-Valenz asym.
440 v.w C-Tl-C-Valenz sym.

12) $(i\text{-}C_3H_7)_2TlCl$: (umkrist. aus wässrig. NH_3, 25%-ig)

Fp. (gef.) : 152-155°C (Zers.)
Fp. (Lit.) : etwa 150°C (Zers.) (nach Krause und Grosse)

IR-Spektrum (KBr) :

2960 m, 2940 m, 2910 m, 2850 m.s, 2710 w; 1450 s, 1375 m, 1360 s; 1175 v.s

(V_2-Gerüstschw. des i-C_3H_7-Restes); 1145 v.s (V_3-Gerüstschw. des i-C_3H_7-Restes); 993 s, 920 m, 860 w;

494 m C-Tl-C-Valenz asym.

450 m C-Tl-C-Valenz sym.

Die Banden bei 1175 und 1145 cm^{-1} sind nach Bellamy typische Absorptionsbanden der i-C_3H_7-Gruppe, die der V_2 bzw. V_3-Gerüstschwingung zuzuordnen sind. - Außerdem fällt auch hier, wie bei der entsprechenden Cyclopropylverbindung das enge Zusammenliegen der beiden C-Tl-C-Valenzschwingungen auf.

Zur Darstellung des $(i\text{-}C_3H_7)_2TlJ$ aus dem entsprechenden Chlorid

$(i\text{-}C_3H_7)_2TlJ$ sollte dargestellt werden, um anschließend mit Ag_2O in wässrigem Medium umgesetzt zu werden. - Dafür wurden 0,5 g $(i\text{-}C_3H_7)_2TlCl$ in einer 3 g KJ enthaltenden Lösung aus 20 ml Pyridin und 25 ml H_2O eine Woche lang geschüttelt. - Dabei stellte sich heraus, daß die entstehende Substanz im IR-Spektrum keine organischen Bande mehr zeigte, und außerdem elementares J_2 in der Lösung nachzuweisen war. - Eine Lösung von $(i\text{-}C_3H_7)_2TlCl$ in 10%-igem Ammoniak ließ sich jedoch mit KJ zum $(i\text{-}C_3H_7)_2TlJ$ umsetzen. - Es lässt sich vermuten, daß bei Gegenwart von Pyridin aus der Isopropyl-Thallium(III)-verbindung und Pyridin ein komplexartiges Zwischenprodukt entsteht, in dem die ohnehin schon labile Bindung zwischen der i-C_3H_7-Gruppe und Thallium noch labiler wird, und so ein nucleophiler Angriff der Jodidionen die lockere Bindung zwischen den i-C_3H_7-Gruppen und Thallium löst, und letzteres anschließend unter Bildung von Tl(I)-jodid reduziert. Eine derartige Reaktion zeigt sich jedoch nicht bei der entsprechenden Cyclopropylverbindung. Das läßt darauf schließen, daß die Bindung zwischen den Cyclopropyl-Gruppen und Thallium(III), verglichen mit denen der entsprechenden Isopropylverbindung relativ stabiler sind.

13) Versuche zur Darstellung des Dibenzyl-Thallium(III)-bromids und von $(tert.Butyl)_2TlCl$

nach obigem Verfahren ergaben nur rein anorganische Substanzen. (TlCl, bzw. TlBr). - Das IR-Spektrum zeigte in keinem der beiden Fälle Banden, die auf Entstehung einer organischen Substanz deuteten.

Benzyl, Mg Br und tert. Butyl Mg Cl scheinen infolge des -I-Effektes der organischen Gruppen besonders starke Reduktionsmittel gegenüber Tl^{3+} zu sein. Nach einer Literaturstelle in Houben-Weyl Bd. 13/4 wirkt Benzyl Mg Br sogar reduzierend auf In^{3+} (ätherische $InCl_3$-Lösung) obwohl dieses ein weniger positives Redoxpotential hat wie Tl^{3+}.

14) Zusammenfassende Übersicht über die C-Tl-C-Valenzschwingungen der vorausgegangenen Dialkyl-Thallium(III)-halogenide

Verbindung	C-Tl-C asym. cm^{-1}	C-Tl-C sym. cm^{-1}	Diff. cm^{-1}
$(CH_3)_2TlBr$	547 m.s	493 s (Raman) keine IR-Bande	54
$(C_2H_5)_2TlBr$	500 m.s	440 v.w	60
$(C_3H_7)_2TlJ$	600 m	560 v.w	40
$(n\text{-}C_4H_9)_2TlBr$	608 m	563 w	47
$(n\text{-Pentyl})_2TlBr$	603 m	560 m.w	43
$(n\text{-Hexyl})_2TlBr$	603 m.w	567 m.w	36
$(n\text{-Octyl})_2TlBr$	600 m.w	567 m.w	33
$(n\text{-Decyl})_2TlBr$	603 w	568 m.w	35
$(CH_3)_3C\text{-}CH_2\ _2TlBr$	593 s	456 s (Raman)	137
$(CH_3)_3Si\text{-}CH_2\ _2TlBr$	611 m 616 s (Raman)	518 m.w 512 v.s (Raman)	ca. 100
$(Cyclopropyl)_2TlBr$	490 m	442 m	48
$(Cyclohexyl)_2TlCl$	500 w	440 v.w	60
$(i\text{-}C_3H_7)_2TlCl$	494 m	450 m	44

Beim Übergang von der Diäthyl- zur Di-n-propylverbindung fällt ein Sprung um etwa 100 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen auf. - Diese erhöhte Wellenzahl der

C-Tl-C-Valenzschwingungen wird durch die n-Alkylreihe hindurch bis zur n-Decylverbindung fast unverändert beibehalten. - Außerdem treten in den Wellenzahlen-Differenzen in dieser Reihe nur mäßige Schwankungen auf.

Bei der Neopentyl- und der TMS-Verbindung weicht die asymmetrische C-Tl-C-Schwingung nicht erheblich von der Lage dieser Schwingung bei den n-Alkylverbindungen ab. - Jedoch liegt die symmetrische Schwingung, verglichen mit den vorhergehenden Verbindungen, um 60-90 Wellenzahlen tiefer.

Dagegen sind die Verhältnisse bei der Cyclopropyl-, der Cyclohexyl- und der $i\text{-}C_3H_7$-Verbindung sehr ähnlich mit denen der Äthylverbindung. - Außerdem ist zu bemerken, daß das Auftreten einer schwachen bis mittelstarken symmetrischen IR-Bande auf eine mögliche, leichte Abweichung der C-Tl-C-Gruppe von der Linearität in der Festsubstanz hindeutet.

Die in den meisten der angeführten Fälle nur schwach, und bei der Methyl-, der Äthyl- und der Propylverbindung nicht existente bzw. nur sehr schwach ausgeprägte sym. C-Tl-C-IR-Bande, und eine dieser Schwingung entsprechende starke Raman-Bande sprechen für eine in den meisten Fällen weitgehend lineare C-Tl-C-Anordnung.

c) Das Tl(I)-bromid-Verfahren

Ein anderes Verfahren, Dialkyl-Thallium(III)-bromide, darzustellen, wird erstmals von Elsom und Taylor beschrieben. Danach entsteht durch eine Disproportionierungsreaktion aus Thallium(I)-bromid und Alkyl-Magnesiumbromid im Verhältnis 2 : 1 eine mäßige Menge an Dialkyl-Thallium(III)-bromid. Als Nebenprodukt entsteht elementares Thallium:

$$3\ TlBr + 2\ RMgBr \longrightarrow R_2TlBr + 2\ MgBr + 2\ Tl$$

Vorschrift:

Eine Mischung von 28,4 g Thallium(I)-bromid (0,1 Mol) und 0,05 Mol n-Alkyl-Magnesiumbromid in 40 ml THF/Benzol (1 : 1) wird unter Rühren in Stickstoff-

atmosphäre 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 2n HCl angesäuert und abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wird im Soxhlet mit Pyridin extrahiert, um vom metallischen Thallium abzutrennen. Der größte Teil des Reaktionsproduktes kristallisiert schon in der Vorlage aus, der Rest fällt nach mäßigem Einengen bei Zugabe von Wasser aus.

Untersuchung des Verfahrens:

Dieses Verfahren wurde getestet für die Darstellung der Äthylverbindung. Dabei stellte sich heraus, daß bei schneller Zugabe von Äthyl-Magnesiumbromid, gelöst in 20 ml THF, zu dem in 20 ml Benzol aufgeschlämmten Thallium(I)-bromid und anschließendem 5-stündigem Kochen noch nicht einmal spektroskopisch nachweisbare Mengen der Dialkyl-Thalliumverbindung entstanden.

Wurde jedoch das Grignard-Reagenz sehr langsam tropfenweise zum vorgelegten TlBr in der Kälte zugegeben und anschließend einige Zeit unter N_2 erhitzt, so ergab sich eine maximale Ausbeute von 2,3 g Diäthyl-Thallium(III)-bromid bei etwa 1/2-1-stündigem mäßigen Sieden am Rückfluß. Sowohl längere als auch kürzere Erhitzungszeiten ergaben geringere Ausbeuten.

Das Ganze lässt sich wohl so erklären, daß ein Überschuß an Grignard-Reagenz, besonders bei längerer Einwirkung in der Hitze, auf schon gebildetes Dialkyl-Thallium(III)-halogenid reduzierend wirkt. Dabei entsteht Thallium(I)-bromid. Um einen entsprechenden Anteil sinkt infolgedessen die Ausbeute der Dialkylverbindung.

Zur Ausbeute:
Die erhaltenen 2,3 g der Diäthylverbindung entsprechen einer Ausbeute von 27%, bezogen auf C_2H_5MgBr. Die in der Literatur angegebene Ausbeute lag um 40%.
Fp. (gefunden): 280°C Fp. (Literatur): etwas über 280°C.
Das so erhaltene Diäthyl-Thallium(III)-bromid wurde aus KBr-haltigem wässrigen Pyridin umgefällt. Von diesem Produkt wurde ein IR-Spektrum gemacht. Es zeigte sich, daß dieses vollkommen identisch war mit dem Spektrum der nach dem $TlCl_3$-Verfahren dargestellten Äthylverbindung. Damit war erwiesen, daß sowohl

das $TlCl_3$-Verfahren nach Meyer und Bertheim als auch das Thallium(I)-bromid-Verfahren nach Elsom und Taylor zum gleichen Ergebnis führte. Letzteres ist jedoch beschränkt auf die Darstellung von n-Alkyl-Verbindungen, außerdem sind die Ausbeuten wesentlich geringer. Deswegen wurde nur das erste Verfahren zur Darstellung der Dialkyl-Verbindungen gewählt.

B) Alkyl-Thallium(III)-dihalogenide - die Nichtmöglichkeit ihrer Darstellung

Aufgabe dieser Arbeit war es in erster Linie Monoalkyl-Thallium(III)-Salze des Typs $RTlX_2$ mit Chalkogenwasserstoffen zu Monoalkyl-Thallium(III)-Chalkogeniden umzusetzen und die Umsetzungsprodukte zu untersuchen.
Es wäre naheliegend gewesen, die relativ bequem und rein darzustellenden Dialkyl-Thallium(III)-halogenide nach einer einfachen Methode, z.B. im Sinne einer Symproportionierungsreaktion mit TlX_3 (X = Cl, Br) umzusetzen nach:

$$R_2TlX + TlX_3 \longrightarrow R\,TlX_2 \qquad (X = \text{Halogen}).$$

Die erhaltenen Alkyl-Thallium(III)-dihalogenide wären dann schon die erwünschten Zwischenprodukte zur Weiterumsetzung gewesen.
Es ist bekannt, daß eine solche Umsetzung für den Fall der Arylverbindungen zu Aryl-Thallium(III)-dihalogeniden führt (Challenger und Parker).
Nach N. Melnikow und G. P. Gratcheva (1935) führt eine solche Symproportionierungsreaktion in wässrigem Medium auch zur Darstellung der Alkyl-Thallium(III)-dihalogenide.

Arbeitsvorschrift: (nach Melnikow und Gratcheva)

Methyl-Thallium-dibromid : (analoges Verfahren für Chloride)

4,5 g Thallium(III)-bromid und 1,2 g Dimethyl-Thalliumbromid werden in 15 ml Wasser erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkristallisiert.
Zersetzungspunkt: 140°C.
Dies konnte von V.D. Sarrach (1962) und C.R. Hart u. C.K. Ingold (1964) widerlegt werden. - Danach führt die Einwirkung von Thallium(III)-chlorid in heißer wässriger Lösung auf Dialkyl- und Diaryl-Thallium(III)-chloride nur im Fall der Arylverbindung zum Monoaryl-Thalliumdichlorid. Im Gegensatz zu den Angaben von Melnikow und Gratcheva führt die Einwirkung auf Dimethyl- und Diäthylthalliumchlorid nur zur Zerstörung der thalliumorganischen Verbindung und der Bildung einer entsprechenden Menge Thallium(I)-halogenid und von organischen Nebenprodukten. - Dies konnte mit verschiedenen chemischen und physikalisch-chemischen

Methoden eindeutig nachgewiesen werden.

Auch konnte Sarrach mit radiochromatographischen Untersuchungsmethoden nachweisen, daß auch in der Reaktionslösung mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, während der gesamten Reaktion, keine Monoalkyl-Thallium(III)-halogenide auftraten.

All dies konnte auch von Hart und Ingold bestätigt werden, die andere, aber auch ähnliche Untersuchungsmethoden benutzten.

Jedoch schließen Hart und Ingold die Existenzmöglichkeit von $RTlX_2$ (R: Alkyl; X: Cl,Br) unter anderen Reaktionsbedingungen grundsätzlich nicht aus, bezweifeln jedoch die Isolierbarkeit einer solchen Verbindung wegen ihrer zu vermutenden extrem geringen Stabilität.

Am Ende ihrer Untersuchungen führen sie einige Reaktionen an, (Reaktionen anderer Art als die vorhin erwähnte: $R_2TlX + TlX_3 \longrightarrow 2\ RTlX_2$) bei denen $RTlCl_2$ bzw. $RTlBr_2$ als instabile Zwischenstufen auftreten könnten. - Jedoch konnte bei keiner der Reaktionen eine Substanz vom Typ $RTlX_2$ isoliert werden.

Man kann annehmen, daß der Grund dafür nicht darin besteht, daß sich bei gezielten Alkylierungen und Dealkylierungen am Tl^{3+} keine Substanzen vom Typ $RTlX_2$ bilden. Es ist vielmehr zu vermuten, daß diese Substanzen spontan zerfallen zu Thalliumsalzen und Reaktionsprodukten des Alkyl-Carboniumions, wenn sie nicht Gelegenheit haben mit einem Überschuß des Alkylierungs- oder Dealkylierungsreagenzes weiter zu reagieren. - Wahrscheinlich haben Verbindungen vom Typ $RTlX_2$ (X: Halogen) die Eigenart sich in der erwähnten speziellen Weise zu zersetzen, die jedoch überlagert werden kann durch ihre schnellere Reaktion mit dem sehr aktiven Reagenz, das zu ihrer Bildung benutzt wurde.

Wenn das eintrifft ist eine doppelte Alkylierung am Thallium festzustellen, wie bei der Reaktion eines Grignard-Reagenz mit $TlCl_3$, oder eine doppelte Dealkylierung, die bei der Reaktion von Halogenen in Pyridin mit R_2TlX stattfindet.

Wenn jedoch solche Reaktionen nicht stattfinden, überwiegt die Zersetzung von $RTlX_2$, deren Grund das Auftreten des RTl^{2+}-Kations ist.

Das lässt sich folgendermaßen erklären:

Ein Monoalkylthalliumsalz vom Typ $RTlX_2$ (X = Halogen) ist vergleichbar mit HgX_2. Wesentlicher Unterschied jedoch ist, daß sich bei Ionisation von $RTlX_2$

ein zweiatomiges Kation RTl^{2+} bildet. Dabei kann man annehmen, daß die zweifach positive Ladung am Thallium, die bindenden Elektronen so stark zurückzieht, daß die Alkylgruppe abgespalten wird. - Dabei kann sich die zweifach positive Ladung so aufteilen, daß die kationischen Fragmente R^+ und Tl^+ entstehen. Durch Weiterreaktion können sich dann einfache Alkylverbindungen und Tl(I)-Salze bilden.

Die oben dargestellten Sachverhalte scheinen im strengen Sinn jedoch nur für die n-Alkyl-Thallium(III)-dihalogenide zuzutreffen. Es finden sich in der neueren Literatur nämlich auch einige Ausnahmen von der Regel, daß sich nur Aryl-Thallium(III)-dihalogenide darstellen lassen. (mit aromatischem C-Atom, direkt gebunden an Tl(III).
Diese Fälle sind: $(CH_3)_3CCH_2TlBr_2$ (Johnson, (1970)), (Darstellung nach: $R_2TlBr + C_5H_5NH^+ BrO_4^-$); $C_6H_5-CH_2TlBr_2$ (Nametkin, Melnikow u. Gracheva (1935), Darstellung nach: $TlBr_3 + RB(OH)_2$); $HCl \cdot NC_5H_5-CH_2TlCl_2$, (Coombes, Johnson u. Vamplew, (1968), nach: $TlCl_3 + R-Cr(H_2O)_5^{2+}$); und Verbindungen vom Typ: $CH_2 = CHTlCl_2$ mit sp^2-hybridisiertem C-Atom am Thallium. (Nesmeyanow, Borisov, Saveleva und Golubeva (1958), nach: $R_2TlCl + TlCl_3$); (Nesmeyanov, Borisov u. Osipova, (1966) nach: $TlCl_3 + RB(OH)_2$); (Borisov u. Novikova (1959), nach: $TlCl_3 + R_4Sn$); u. (Borisov, Vilchewskaja u. Nesmeyanov (1954), nach: $TlCl_3 + R_2Hg$).

In den ersten Fällen scheint der -I-Effekt der Organylgruppe, im letzteren Fall die sp^2-Hybridisierung des an Tl gebundenen C-Atoms stabilisierende Wirkung zu haben. - Auch bei den Aryl-Thallium(III)-dihalogeniden ist ein sp^2-hybridisiertes C-Atom direkt an Thallium(III) gebunden.

Bei den oben angeführten stabilen Organyl-Thallium(III)-dihalogeniden mit aliphatischem C-Atom am Thallium fällt auf, daß keine ß-Eliminierung möglich ist. - Daher ist es nicht auszuschließen, daß auch die Möglichkeit einer ß-Eliminierung für die Instabilität der n-Alkyl-Thallium(III)-dihalogenide eine Rolle spielt. - Jedoch spricht die Instabilität der Methylverbindung wiederum dagegen (V.D.Sarrach, 1962), (Hart u. Ingold, 1964).

Anders als wie für die Darstellung der n-Alkyl-Thallium(III)-dihalogenide oben erläutert, ist es bei den n-Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylaten, die infolge von kovalenten Bindungsanteilen zwischen Thallium und den Carboxylatgruppen relativ stabil sind.

Um diese zu erhalten ist es günstig über die Stufe der Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate zu gehen.

C) Die Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen kann man nach zwei Verfahren vorgehen, um Halogen in den Dialkyl-Thallium(III)-halogeniden durch Carboxylat (Acetat bzw. Isobutyrat) zu ersetzen. Diese Verfahren wurden von Meyer und Bertheim übernommen, jedoch zur Vereinfachung und Ausbeuteerhöhung im Rahmen dieser Arbeit abgewandelt.

a) Das Ag_2O-Verfahren

Bei diesem Verfahren wird das Dialkyl-Thallium(III)-jodid, mit einem nur geringen Überschuß über die stöchiometrisch notwendige Menge an Ag_2O, in einem Kolben mit H_2O aufgeschlämmt. (bei 15 g des Jodids etwa 120 ml H_2O)
Auf den Kolben wird ein mit einem luftdichten Druckausgleich versehener Intensivkühler aufgesetzt. Der Kolbeninhalt wird dann unter Rühren oder mäßigem Schütteln etwa 4 Stunden bei 50-60°C erwärmt. - Das Ende der Reaktion wird angezeigt, wenn sich keine durch neu entstandenes AgJ sichtbare Opaleszenz mehr zeigt.
Nach dem Ende der Reaktion befindet sich in der wässrigen Lösung das stark alkalisch reagierende R_2TlOH. - Dieses wird nicht wie bei Meyer und Bertheim angegeben, nach Abfiltrieren aus der wässrigen Lösung durch CO_2 als Carbonat gefällt, da die Ausbeuten dabei viel zu gering werden.
Eine wesentliche Ausbeuteerhöhung des Carbonats erreicht man zwar, wenn man die auf 0°C abgekühlte Lösung mit der etwa 5-fachen Volumenmenge Aceton versetzt.
Jedoch wirklich zufriedenstellende Ausbeuten, 80% bezogen auf R_2TlJ, des jeweiligen Carboxylats erhält man, wenn man die wässrige Lösung des R_2TlOH mit einem leichten Überschuß der Carbonsäure versetzt und anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockene einengt. Diese Substanz kann dann noch im Exsikkator im Vakuum über $CaCl_2/CaCO_3$ einige Tage getrocknet werden.

Dieses Verfahren liefert jedoch nur bis zur Butylverbindung gute Ausbeuten von etwa 80%. Bei der Pentylverbindung sind es nur noch etwa 45%.

Zur Darstellung der höheren Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate ist das Hydrogensulfidverfahren günstiger.

b) Das Hydrogensulfidverfahren

In eine mit 25%-iger wässriger NH_3-Lösung gefüllte Frittenwaschflasche, deren Ausgangsrohr mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann, wird langsam so viel H_2S eingeleitet, bis die Flasche damit gefüllt ist. - Dann wird der Quetschhahn verschlossen und unter dem H_2S-Druck des Kipp´schen-Apparates wird die NH_3-Lösung etwa eine Stunde unter Schütteln mit H_2S weitgehend gesättigt.
Diese Lösung enthält NH_4HS, $(NH_4)_2S$, und Ammoniumpolysulfide von niedrigerem Polymerisationsgrad.
Zu dieser frisch bereiteten Lösung lässt man in der Hitze (etwa 70^oC) das in Pyridin bzw. NH_3(i-C_3H_7-Verbdg.) gelöste Dialkyl-Thallium(III)-bromid bzw. -chlorid im Unterschuß langsam eintropfen. Dabei bildet sich eine ockerfarbene großflockige schwere Fällung, die überwiegend aus R_2TlSH besteht (Meyer und Berthein, 1904). - Diese Fällung wird abzentrifugiert und mehrmals mit H_2O ammoniumsulfidfrei gewaschen.
Das meistens ockerfarbene Substanzgemisch wird im Zentrifugenglas mit einem Überschuß der jeweiligen Carbonsäure versetzt, umgerührt und über Nacht mit einem locker sitzenden Stopfen verschlossen im Abzug stehengelassen. - Dabei reagiert das Hydrogensulfid mit der Säure zum entsprechenden Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat. - (Schon kurz nach Zugabe der Carbonsäure ist eine mäßige H_2S-Entwicklung festzustellen (Pb-Acetatpapier))
Die Säure mit dem darin gelösten Dialkylthalliumcarboxylat wird durch Zentrifugieren von dem noch nicht umgesetzten festen Anteil getrennt, in ein Becherglas abgeschüttet und im Abzug abdunsten lassen. - Nach ein paar Tagen kristallisiert die Substanz aus und kann danach noch einige Tage über $CaCl_2/CaCO_3$ im Exsikkator getrocknet werden.
Die nach beiden Verfahren dargestellten Carboxylate sind nach Schmelzpunkt und Spektrum vollkommen identisch.

Zu den Ausbeuten:

Die Ausbeuten der nach dem Ag_2O-Verfahren dargestellten Verbindungen lagen um 50-60%, während die Ausbeuten der nach dem Hydrogensulfidverfahren erhaltenen Verbindungen durchweg über 60% betrugen.

c) Die IR-Spektren der dargestellten Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate

Nur das Spektrum des Dimethyl-Thallium(III)-acetats sei hier vollständig aufgeführt, wegen seines exemplarischen Charakters in bezug auf die typischen Carboxylatbanden. Von den übrigen Dialkyl-Thallium(III)-carboxylaten werden nur die COO-Valenzschwingungen tabellarisch angegeben, weil diese teilweise später mit denen der Dicarboxylate verglichen werden.

$(CH_3)_2TlOAc$: Fp.: 280-283°C

IR-Spektrum (KBr):

3010-2960 w.br	ν asym. CH_3
2925 w.sh	ν sym. CH_3
1570 m.br	COO asym. stretch
1420 m.br	COO sym. stretch
1335 m.w.sh	Def. CH_3 sym. des Acetatrestes
1180 m.w.sh	Def. CH_3 sym.

1045 w; 1000 m (CH_3-rock. d. Acetatrestes) 933 w; 915 m.sh (VC-C- des Acetatrestes)

805 s.br	CH_3-rocking: = p CH_3
645 s.sh	(Def. OCO); 616 m (COO-wagging)
548 v.s.sh	ν asym. (C-Tl-C)
492 v.w.	ν sym. (C-Tl-C)
453 m.sp	p $(CO)_2$: $(CO)_2$-rocking

Diese Zuordnung wurde nach Kurosawa (1969), Deacon u. Green (1968) und Beck gemacht. - Nach Beck dürfte bei rein linearer C-Tl-C-Anordnung nur die asymmetrische Valenz-Bande zu erwarten sein. - Daß jedoch die sehr schwache

sym. Valenz (C-Tl-C)-Bande auftritt, könnte auf einer leichten Abweichung von der Linearität durch Symmetrieerniedrigung im Kristall der Festsubstanz zurückzuführen sein.

Die übrigen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Monocarboxylate:

Verbindung:	Fp. °C	COO-Valenz asym. cm^{-1}	COO-Valenz sym. cm^{-1}
$(C_2H_5)_2Tl$ ib	233-235	1530 s.br	1410 m
$(n\text{-Butyl})_2Tl$ ib	188,5-190	1525 s.br	1410 m
$(n\text{-Pentyl})_2Tl$ ib	165-166	1530 s.br	1412 m
$(n\text{-Hexyl})_2Tl$ ib	146-147	1530 s.br	1413 m
$(n\text{-Octyl})_2Tl$ ib	etwa 100 (kein def. Fp.)	1523 s.br	1408 m
$(n\text{-Decyl})_2Tl$ ib	77-79	1525 s	1410 m
$(Neopentyl)_2Tl$ ib	134-134,5	1560 s.br	1395 m
$(CH_3)_3Si\text{-}CH_2{}_2Tl$ ib	62-66	1530 s	1407 m.s
$(Cyclopropyl)_2Tl$ ib	(kein def. Fp. bei etwa 200 Zers.)	1526 s	1410 m.s
$(Cyclohexyl)_2Tl$ ib	142-144	1530 s	1410 m.s
$(i\text{-}C_3H_7)_2Tl$ ib	146-146,5	1525 m.s	1410 m.
$(sek.\ Butyl)_2Tl$ ib	99	1525 s	1408 m
$(n\text{-Decyl})_2Tl$ ac	90-91	1540 s	1415 m
$(Cyclohexyl)_2Tl$ ac	190-190,5	1540 s	1410 s
$(i\text{-}C_3H_7)_2Tl$ ac	159-160	1560 s	1400 s

ib : $OCO\text{-}C_3H_7\text{-}i$

ac : $OCO\text{-}CH_3$

Wie ersichtlich, sind alle COO-spezifischen Banden auffallend lagestabil.

D) Die Monoorganyl-Thallium(III)-dicarboxylate

a) Die Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate

1) Darstellung einiger Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate

Folgende Verbindungen dieses Typs wurden erstmals von Kurosawa und Okawara dargestellt und beschrieben: Methyl-Thallium(III)-diacetat; Methyl-, Äthyl- und n-Propyl-Thallium(III)-diisobutyrat.
Sie werden dargestellt durch Reaktion des Dialkyl-Thallium(III)-carboxylats mit Hg(II)-Acetat bzw. Hg(II)-isobutyrat in abs. CH_3OH bzw. abs. $CHCl_3$, im Molverhältnis 1 : 1.
Reaktionsgleichung:

$$R_2Tl\text{-}OCO\ R' + Hg\ (OCO\ R')_2 \longrightarrow R\text{-}Tl(OCO\ R')_2 + R\text{-}Hg\ OCO\ R'$$

Dabei ist R' die Methylgruppe des Acetatrestes bzw. die Isopropylgruppe des Isobuttersäurerestes.

Hg(II)-isobutyrat:

Das erforderliche Quecksilber(II)-isobutyrat wurde dargestellt durch gelindes zweitägiges Kochen am Rückfluß (Intensivkühler) von gelbem Quecksilber(II)-oxyd in doppeltem bis dreifachem Überschuß an Isobuttersäure. Anschließend wurde die noch heiße Isobuttersäure-Lösung von einem geringen Anteil an nicht umgesetztem HgO langsam in ein Becherglas abgegossen.

Nach mehrstündigem Stehen kristallisierte darin das Hg(II)-isobutyrat aus. Es wurde abgesaugt, anschließend einige Tage auf Fließpapier im Abzug an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Produkt war hinreichend rein, um in den folgenden Reaktionen eingesetzt zu werden.

Methyl-Thallium(III)-diacetat:

2,9 g (10 mMol) Dimethyl-Thallium(III)-acetat und 3,2 g (10 mMol) Quecksilber(II)-

acetat werden in 30 ml trockenem Methanol gelöst und über Nacht stehengelassen. Anschließend wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abrotiert. - Dabei sollte die Badtemperatur 45°C nicht überschreiten, da sich herausstellte, daß sich sonst ein kleiner Teil des Diacetats zersetzt. - Dann wird 4-mal mit etwa 20-30 ml Benzol abs. aufgenommen und abdekantiert bzw. abfiltriert (Der in abs. Benzol lösliche Anteil ist das bei der Reaktion entstandene stark kovalente CH_3-Hg(II)-acetat).

Der Rückstand wird aus $CHCl_3$ umkristallisiert.

Ausbeute: 1,2 g (35% d.Th.)

Fp. (gef.) : 102-104°C (Zers.)

Fp. (Lit.) : 102-103°C (Zers.)

Bei dieser Verbindung zeigte sich, daß sie im Gegensatz zu den entsprechenden Diisobutyraten nur sehr begrenzte Zeit haltbar ist. - Nach zwei Monaten Aufbewahrung bei etwa +10°C war der Schmelzpunkt abgefallen auf einen Bereich von 50-70°C. Die Substanz hatte sich also zum größten Teil zersetzt.

Methyl-Thallium(III)-diisobutyrat:

3,2 g Dimethyl-Thallium(III)-isobutyrat (10 mMol) und 3,7 g Quecksilber(II)-isobutyrat (10 mMol) wurden in 100 ml abs. Chloroform in einem Einhalskolben gelöst. Der mit einem Schliffstopfen verschlossene Kolben wurde wenigstens 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. - Anschließend wurde am Rotationsverdampfer äußerst vorsichtig und langsam bis auf etwa 1/5 des Anfangsvolumens eingedampft. (Substanz ist leicht zersetzlich.) Dabei sollte die Temperatur des Wasserbades 50°C nicht überschreiten. Aus der zurückbleibenden Lösung kristallisierte das Produkt meist schon bei Zimmertemperatur aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Lösung im Kühlschrank bei etwa 1°C aufbewahrt. Vor dem Absaugen wurde die Lösung auf 0°C abgekühlt. Da sich herausstellte, daß die darzustellende Substanz mäßig löslich in Benzol war, das Hg(II)-isobutyrat jedoch leicht löslich, genügte es, wenn das abgesaugte Kristallpulver einige Male mit geringen Mengen Benzol ausgewaschen wurde. - Es ist jedoch auch möglich die Verbindung bis zur Trockene abzurotieren und anschliessend aus wenig $CHCl_3$ oder aus Benzol/Petroläther umzukristallisieren.

Äthyl-Thallium(III)-diisobutyrat :

Diese Verbindung wurde analog dargestellt wie die entsprechende Methyl-Verbindung aus : 3,5 g Diäthyl-Thallium(III)-isobutyrat (10 mMol) und 3,7 g Hg(II)-isobutyrat (10 mMol) in 100 ml $CHCl_3$.

Ausbeute: 45% d.Th.
Fp. (gef.) : 120-121°C
Fp. (Lit.) : 121-122°C

n-Propyl-Thallium(III)-diisobutyrat :

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise dargestellt wie die vorhergehenden beiden Verbindungen aus: 3,8 g Dipropyl-Thallium(III)-isobutyrat (10 mMol) und 3,7 g Hg(II)-isobutyrat (10 mMol) in etwa 100 ml $CHCl_3$. In allen Fällen kristallisierten weiße, federartige Kristalle aus.

Ausbeute: 50% d.Th.
Fp. (gef.) : 122-124°C
Fp. (Lit.) : 124-125°C

Es erwies sich als günstig, obige Verbindungen bis zur Trockene bei etwa 40°C abzurotieren und sie dann aus möglichst wenig $CHCl_3$ umzukristallisieren.

Zur Prüfung auf Abwesenheit von Hg^{2+} wurde eine geringe Menge des jeweiligen Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrats in Dioxan gelöst. Über die heiße Lösung wurde unter Schütteln H_2S eingeleitet. Bei Abwesenheit von Hg fiel ein rein weißlich-gelber Niederschlag aus.

Obwohl die Dicarboxylate in festem Zustand unterhalb des Schmelzpunktes relativ stabil sind, zersetzen sie sich in wässriger Lösung langsam bei Zimmertemperatur und schnell in der Hitze nach:

$$CH_3Tl(OOCR)_2 + H_2O \longrightarrow CH_3COOR + CH_3OH + RCOOH + TlOOCR$$

In der wässrigen Lösung konnte Thallium der Oxydationsstufe +1 als Jodid nachgewiesen werden.

Nach obigem Verfahren wurden erstmals, im Rahmen dieser Arbeit, aus den vorher hergestellten Dialkyl-Thallium(III)-isobutyraten die Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate mit folgenden Alkylresten dargestellt: n-Butyl-, Trimethylsilyl-methyl-, (TMS) und Neopentyl.

2) Direktes Darstellungsverfahren der Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate aus den Dialkyl-Thallium(III)-jodiden (Eintopfverfahren)

Zur Vereinfachung der Darstellung der Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate wurde in dieser Arbeit erstmals ein Verfahren angewendet, bei dem direkt aus den Dialkyl-Thallium(III)-jodiden durch Umsetzung mit Hg(II)-isobutyrat in $CHCl_3$ das Diisobutyra erhalten werden konnte. - Für den Fall der TMS-Verbindung konnte man sogar vom Bromid ausgehen.

Dabei wird im Verhältnis: 1 Mol des Dialkyl-Thallium(III)-jodids mit 1,5 Mol des Hg(II)-isobutyrats umgesetzt. - 0,5 Mol der Quecksilber(II)-Verbindung werden für die Dehalogenierung des Jodids verbraucht, während 1 Mol Hg ib$_2$ zur Dealkylierung gebraucht wird, und dabei eine Alkylgruppe des Dialkylthalliumcarboxylats gegen eine Isobutyratgruppe austauscht. - Dabei bildet sich als Nebenprodukt Hg(II)-jodid, das als in $CHCl_3$ schwer lösliche, orangegelb gefärbte Verbindung ausfällt. - Das dabei gleichzeitig entstehende Dialkyl-Thallium(III)-isobutyrat reagiert in dem Maße, in dem es entsteht mit Hg(II)-isobutyrat unter Bildung von Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrat und R Hg ib.

1.) $R_2TlJ + 1/2\ Hg(OCO\ R')_2 \longrightarrow R_2Tl\ OCO\ R' + 1/2\ Hg\ J_2$

2.) $R_2Tl\ OCO\ R' + Hg(OCO\ R')_2 \longrightarrow R\text{-}Tl\ (OCO\ R')_2 + R\text{-}Hg\ OCO\ R'$

Gesamtreaktion:

$$R_2Tl\ J + 1/\tfrac{1}{2}\ Hg\ (OCO\ R')_2 \longrightarrow R\text{-}Tl\ (OCO\ R')_2 + 1/2\ Hg\ J_2 + R\text{-}Hg\ OCO\ R'$$

Verfahrensvorschrift :

10 mMol des jeweiligen Dialkyl-Thallium(III)-jodids werden in etwa 100 ml $CHCl_3$ unter Umschütteln soweit wie möglich gelöst. In diese Lösung werden langsam 15 mMol Quecksilber(II)-isobutyrat unter Umschütteln bzw. Rühren eingetragen. Gleich zu Beginn bildet sich eine orange-gelb gefärbte Fällung von HgJ_2, die im Verlauf der fortschreitenden Reaktion bis zur Beendigung der Zugabe des Quecksilberisobutyrats zunimmt.

Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch im verschlossenen Kolben über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. - Dann wird vom unlöslichen Anteil an HgJ_2 abfiltriert. - Das Filtrat wird bei etwa 40^oC weitgehend abrotiert.

Die bei den höheren Alkylverbindungen (ab. C_4 aufwärts) etwas ölig-feuchte Kristallsaat bleibt vermischt mit ausgeschiedenem HgJ_2 (rot) zurück. - Dieser Rückstand wird mit wenig trockenem CH_3OH aufgenommen und vom HgJ_2 abfiltriert. Nach nochmaligem Abrotieren lässt man den Rückstand mit wenig CH_3OH versetzt über Nacht im Kühlschrank stehen. - Dabei scheidet sich noch etwas HgJ_2 ab.

Die nach Aufnehmen mit CH_3OH, Abfiltrieren und weitgehendem Abrotieren, HgJ_2-freie Kristallsaat wird aus möglichst wenig $CHCl_3$ umkristallisiert.

Bei Darstellung der höheren Alkylverbindungen kann der Rückstand nach dem Abrotieren von anhaftendem RHg ib noch etwas ölig-feucht sein. - In diesen Fällen läßt man das ölige Produkt durch etwa 1-stündiges Abziehen an der Ölpumpe weitgehend entfernen, wobei der Kolben auf einer Temperatur von etwa 30^oC gehalten wird. Die Vorlage und die zwei Kühlfallen werden mit Methanol-Trockeneis gekühlt. Sollte der Rückstand noch etwas ölig-feucht sein, so kann man ihn vor dem Umkristallisieren aus $CHCl_3$, auf Filterpapier verstrichen, über Nacht trocknen lassen.

Auf diese Art konnten außer den zur Kontrolle dieses Verfahrens hergestellten Alkyl-Thallium(III)-diisobutyraten mit den Resten R: CH_3, C_2H_5 und C_3H_7 erstmals die mit den Resten: n-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, Neopentyl- und Trimethylsilyl-methyl dargestellt werden.

Schmelzpunkte und IR-Spektren der Methyl-, Äthyl- und Propylverbindung waren vollkommen identisch mit denen dieser Verbindungen, die nach dem Verfahren von Kurosawa und Okawara dargestellt wurden. - Dasselbe traf für Neopentyl-Thallium(III)-

diisobutyrat (Fp.: 169,5-170,5) und Trimethylsilyl-methyl-Thallium(III)-diisobutyrat (Fp.: 138-139°C) zu. - Von allen nach diesem Verfahren dargestellten Alkyl-Thallium(III)-diisobutyraten konnten aus ihren Lösungen in Dioxan mit H_2S analysenreine Substanzen der Zusammensetzung R Tl S gefällt werden (s. Kap.: Alkyl-Thallium(III)-sulfide).

3) Versuche zur Darstellung von i-Propyl-Thallium(III)- und Cyclohexyl-Thallium(III)-dicarboxylaten

Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen aus den entsprechenden Dialkyl-Thallium(III)-Verbindungen nach den vorhergehenden beiden Verfahren, ausgehend von den Acetaten bzw. Isobutyraten (1. Verfahren) bzw. den Jodiden (Eintopfverfahren), führte in keinem der Fälle zur Isolierung der erwünschten Dicarboxylate. Versuche zur Fällung von eventuell in geringen Mengen entstandenen Dicarboxylaten aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Fällung mit H_2S als i-C_3H_7 TlS bzw. Cyclohexyl TlS führten auch zu keinem definierten Ergebnis.
Damit schien es ausgeschlossen, Monoalkyl-Thallium(III)-Verbindungen darzustellen, bei denen ein sekundäres C-Atom direkt an Thallium gebunden ist.
Diese Vermutung konnte jedoch grundsätzlich entkräftet werden, da sich nach einem anderen Verfahren (s. Kap.: Alkyl-Thallium(III)-sulfide) das Cyclopropyl-Thallium(III)-sulfid darstellen ließ.

4) Darstellung von Chloromethyl-Thallium(III)-dicarboxylaten

Um einen weiteren interessanten Alkylrest einzuführen, besonders im Hinblick auf die Umsetzung des entsprechenden Dicarboxylats mit H_2S zu RTlS, wurden nach einem modifizierten Verfahren von Abe und Okawara (1972) $ClCH_2$-$Tl(OCO\text{-}CH_3)_2$ und $ClCH_2$-$Tl(OCO\text{-}C_3H_7\text{-}i)_2$ dargestellt.
Dabei wird durch Reaktion von $C_6H_5TlCl_2$ mit Diazomethan (CH_2N_2) in ätherischer Lösung durch Einschieben der CH_2-Gruppe zwischen Thallium und Cl, $C_6H_5(ClCH_2)$ Tl Cl gebildet. - In einer Umsetzung dieser Verbindung mit Thallium(I)-carboxylat

(Acetat bzw. Isobutyrat) wird das an Thallium gebundene Halogen durch einen Carboxylatrest ersetzt. - In einer weiteren Reaktion des so entstandenen Phenyl-Chloromethyl-Thallium(III)-carboxylats mit Quecksilber(II)-carboxylat wird der Phenylrest am Thallium gegen einen Carboxylatrest ausgetauscht und es entsteht $ClCH_2$-Tl $(OCO\text{-}R')_2$.
Sehr wahrscheinlich wird der Phenylrest und nicht der Chloromethylrest deswegen gegen Carboxylat ausgetauscht, weil in diesem Fall das sehr stabile kovalentere C_6H_5Hg-carboxylat gebildet wird.

a) Darstellung von C_6H_5 Tl Cl_2 :

45 g Thallium(III)-chlorid werden mit 6,0 g Benzolboronsäure in 80 ml Wasser etwa 1 min gekocht. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit wenig warmem Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet (farblose Nadeln).
Ausb.: 16 g (32% d.Th.); Fp.: 235°C (Zers.)

b) Darstellung des C_6H_5 $(ClCH_2)$ Tl Cl :

Zu 100 ml einer methanolischen Lösung von 12 g C_6H_5 Tl Cl_2 (34 mMol) von 0-5°C wird eine 0°C kalte, ätherische Lösung von etwa 80 mMol Diazomethan in 80 ml Äther langsam zugegeben. - Diese Diazomethanlösung wurde dargestellt durch Reaktion von Nitrosomethyl-Harnstoff mit wässriger KOH-Lösung und Aufnehmen in Äther. - Während eine schwache Gasentwicklung sichtbar wird, bildet sich ein in CH_3OH schwer löslicher Niederschlag. - Nach Zugabe des gesamten Diazomethans wird noch eine Stunde bei 5°C zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. - Das in Methanol unlösliche C_6H_5 $(ClCH_2)$ Tl Cl wird abgesaugt und mehrmals mit Methanol ausgewaschen.
Ausb.: 7 g = 56%, (bezogen auf C_6H_5 Tl Cl_2)

c) Die Phenyl-Chloromethyl-Thallium(III)-carboxylate

wurden dargestellt durch Umsetzung des Chlorids mit äquivalenten Mengen Thal-

lium(I)-acetat bzw. Thallium(I)-isobutyrat in methanolischer Lösung. - Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen Thallium(I)-chlorid erhält man die Carboxylate nach Abrotieren der methanolischen Lösung.

C_6H_5 ($ClCH_2$) Tl OCO-CH_3 : Fp.: 147-148°C (Zers.)

C_6H_5 ($ClCH_2$) Tl OCO-C_3H_7-i : Fp.: 153-155°C (Zers.)

In der Literatur werden keine definierten Angaben der F-Punkte gemacht.

d) Darstellung der Chloromethyl-Thallium(III)-dicarboxylate :

1) Das Diacetat:

1,17 g C_6H_5 ($ClCH_2$) Tl-OCO-CH_3 (3 mMol) und 0,96 g Quecksilber(II)-acetat (3 mMol) werden in 20 ml abs. Methanol gelöst und im verschlossenen Kolben über Nacht stehengelassen. - Danach wird bis zur Trockene am Rotationsverdampfer abrotiert. (Die Badtemperatur sollte 45°C nicht übersteigen.) - Um das entstandene, in Benzol lösliche C_6H_5 Hg-acetat vom $ClCH_2$-Tl(OCO CH_3)$_2$ abzutrennen, wird der weiße Rückstand 4-5 mal nacheinander mit 20 ml trockenem Benzol aufgenommen. Nach längerem Umschwenken im verschlossenen Kolben wird die Benzol-Lösung abgegossen. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum kann aus CH_3OH umkristallisiert werden.

Ausb.: 67% d.Th.; Fp.: (gef.) 139-140°C

2) Das Diisobutyrat :

Das Diisobutyrat wird in ähnlicher Weise dargestellt wie das Diacetat aus:

1,25 g C_6H_5 ($ClCH_2$)Tl OCO-C_3H_7-i (3 mMol) und 1,1 g Quecksilber(II)-isobutyrat (3 mMol) in 20 ml abs. Methanol.

Bei diesem Reaktionsprodukt ist es ratsam weniger oft (3-mal mit 20 ml) mit Benzol auszuwaschen, da in diesem Fall auch das entstandene $ClCH_2$-Tl(OCO-C_3H_7-i)$_2$ merklich löslich in Benzol ist.

Ausb.: etwa 45%; kein def. Fp. (Fp. über 200°C)

b) Die Monophenyl-Thallium(III)-dicarboxylate

Es wurde bereits an zwei vorhergehenden Stellen dieser Arbeit (Kap. B u. D) angeführt, daß im Gegensatz zu den Alkylverbindungen das Phenyl-Thallium(III)-dichlorid bequem darstellbar ist. - Möglicherweise übt die aromatische Gruppe durch mesomere Wechselwirkung mit Thallium(III) eine stabilisierende Wirkung auf das Gesamtmolekül aus. - Deswegen war die Möglichkeit naheliegend, auch die ausgesprochen stabilen Phenyl-Thallium(III)-dicarboxylate darstellen zu können, nach Verfahren, die zur Darstellung der Monoalkyl-Thallium(III)-Verbindungen brauchbar sind. - Dies wurde bestätigt. - Es ergaben sich dafür nämlich zwei günstige, einfach zu handhabende Verfahren.

1) Darstellung von Phenyl-Thallium(III)-diisobutyrat durch Umsetzung des Monocarboxylats mit Quecksilber(II)-isobutyrat

Diese Umsetzungsmöglichkeit wurde auch deswegen getestet, um festzustellen, ob in Analogie zur Darstellung der Monoalkylverbindungen auch hier ein Austausch einer Phenylgruppe des Diphenyl-Thallium(III)-isobutyrats gegen eine Isobutyratgruppe des Hg $(OCO\text{-}C_3H_7\text{-}i)_2$ unter Bildung von Phenyl-Thallium(III)-diisobutyrat stattfindet. Das dazu erforderliche $(C_6H_5)_2$ Tl OCO-C_3H_7-i wurde hergestellt durch Umsetzung von $(C_6H_5)_2$ Tl Cl mit Thallium(I)-isobutyrat in CH_3OH.

Darstellungstest :

0,44 g Diphenyl-Thallium(III)-isobutyrat (1 mMol) und 0,38 g Quecksilber(II)-isobutyrat (1 mMol) werden in 20 ml abs. CH_3OH gelöst. - Nach etwa 8 h wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abrotiert.

Der Rückstand wurde dann, um evtl. gebildetes C_6H_5 Hg-OCO-C_3H_7-i durch Lösen abzutrennen, mehrmals mit etwa 20 ml trockenem Benzol aufgenommen und es wurde vom unlöslichen Anteil (C_6H_5 Tl ib_2) abdekantiert; anschließend wurde abgesaugt. Von der im Exsikkator getrockneten Substanz wurde sowohl das IR-Spektrum als auch der Fp. gemacht. Diese wurden verglichen mit IR-Spektrum und Fp. eines Phenyl-Thallium(III)-diisobutyrats, das auf andere Weise ($C_6H_5Tl\ Cl_2$ + 2 Tl(I)-isobutyrat)dargestellt worden war. Die IR-Spektren waren identisch.

Außerdem lagen die F-Punkte weitgehend zusammen.

C_6H_5 Tl ib_2 : (nach: C_6H_5 Tl Cl_2 + 2 Tl ib in CH_3OH)
Fp.: 224-226°C

C_6H_5 Tl ib_2 : (nach: $(C_6H_5)_2$ Tl ib + Hg ib_2 in CH_3OH)
Fp.: 225-226°C

$(C_6H_5)_2$Tl ib : (aus: $(C_6H_5)_2$ Tl Cl + Tl ib)
Fp.: 241-243°C

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, das die oben angeführte Reaktionsweise auch für den Fall, daß aromatische Reste an Thallium(III) gebunden sind, zutrifft.

2) Darstellung von Phenyl-Thallium(III)-diacetat durch Reaktion von Thallium(III)-acetat mit Diphenyl-Quecksilber

Bisher waren Quecksilber(II)-Verbindungen (Hg ac_2) in dieser Arbeit immer als Dealkylierungsmittel benutzt worden. Deswegen war es naheliegend, Diphenyl-Quecksilber(II) als Alkylierungsmittel gegenüber Thallium(III)-acetat zu testen. Es wurde Thallium(III)-acetat mit $(C_6H_5)_2Hg$ im Molverhältnis 1:1 in Methanol umgesetzt:

1,9 g Thallium(III)-acetat (5 mMol) werden in 150 ml Methanol gelöst. Anschließend wird dazu tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 1,8 g $(C_6H_5)_2Hg$ (5 mMol), gelöst in 50 ml $CH_3OH/CHCl_3$ zugegeben. - Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde gerührt. - Die ganze Reaktion läuft bei Zimmertemperatur ab. - Es ist außerdem wichtig zu beachten, das $(C_6H_5)_2Hg$ zum vorgelegten Thallium(III)-acetat zuzugeben, und nicht umgekehrt, da sonst das Thallium(III)-acetat zu Beginn der Zugabe durch den Überschuß an $(C_6H_5)_2Hg$ zum Teil diphenyliert werden könnte.

Nach Abrotieren zur Trockene wird der Rückstand zur Entfernung des in Benzol löslichen C_6H_5Hg ac mehrmals mit trockenem Benzol versetzt, und vom unlöslichen Anteil abdekantiert. - Das abgesaugte Produkt ergab nach dem Trocknen eine Ausbeute von etwa 70%, bezogen auf Tl(III)-acetat.

Fp.: $C_6H_5Tl(OCO\ CH_3)_2$: 187-189°C.

Dieses Produkt wurde teilweise in Methanol gelöst. - Beim Einleiten von H_2S in die Lösung fiel eine zart hellgelbe schwere, flockige Substanz aus, deren Analysenwerte genau der Zusammensetzung von C_6H_5 TlS entsprach. - Dadurch wurde die obige Annahme bestätigt.

Analysenergebnisse :

ber.: C 22,98 H 1,59 S 10,2 Tl 65,2

gef. : C 22,51 H 1,50 S 9,84 Tl 64,3

c) Spektren der Monoorganyl-Thallium(III)-dicarboxylate

1) Methyl-Thallium(III)-diacetat

IR-Spektrum (KBr) :

2925 w, 2880 v.w (C-H-Valenz)

1640-1540 s.br (Valenz-asym. COO)

1440-1360 s.br (Valenz sym. COO)

1260 w, 1045 w, 1015 m, 935 m.w; 805 m.br (CH_3(-Tl)-rock)

668 s (OCO-Def.); 620 m (COO out of plane bend)

530 w (C-Tl-Valenz)

475 m.w.p $(CO)_2$ bzw. $(CO)_2$-rock

2) Methyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2980 v.s, 2950 s, 2890 s (C-H-Valenz der Methylgruppe und des Isopropylrestes)

1600 s, 1520 w } Valenz asym. COO (Aufspaltung)

1470 m (CH_3 asym. u. CH_2, CH-Deformation)

1410 s, 1380 m } $\nu_{sym.}$ COO, Aufspaltung

1270 s, 1170 s, 1100 s, 930 m (Charakteristische Gerüstschwingungen der Isopropylgruppe)

850 s	(ν_4-Gerüstschwingung der Isopropylgruppe)
800 m.br	
650 m	(OCO-Def.)
550 m	
495 w	C-Tl-Valenz

Fernes IR-Gebiet: (Nujol)

308 m.s 274 m	(ν Tl-O mit überwiegend kovalentem Charakter)
181 s.br 108 m.br	(ν-Tl-O mit überwiegend anionischem Charakter)

3) Äthyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2980 s, 2950 m.s, 2880 m (C-H-Valenz)

1617 s 1520 s	Valenz asym. COO, Aufspaltung
1470 m	(CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Deformation)
1430 s 1395 s	Valenz sym. COO, Aufspaltung
1370 m	(CH_3 sym. C-H-Deformation)
1380 w	(Andeutung einer Aufspaltung der CH_3 sym. C-H-Deformation, da $(CH_3)_2$-C-Gruppierung)

1300 m, 1270 m, 1180 s, 1100 s, 930 m (Charakteristische Gerüstschwingungen der Isopropylgruppe)

852 m.s	(ν_4-Gerüstschwingung der Isopropylgruppe, charakteristisch für Isobutyratgruppe)
620 m	
530 m	(C-Tl-Valenzschwingung)

Die nicht zugeordneten Schwingungen können sowohl vom Isobutyration wie vom Äthylrest stammen.

Fernes IR-Gebiet: (Nujol)

310 m 276 m	ν Tl-O mit überwiegend kovalentem Charakter
176 m.br	ν Tl-O überwiegend anionischen Typs

4) Propyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2980 s, 2960 m.s, 2890 m.s (C-H-Valenz)

1608 s 1520 s	Valenz asym. COO, Aufspaltung
1475 m	(CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Deformation)
1431 m.s 1400 m.s	Valenz sym. COO, Aufspaltung
1370 m	(CH_3 sym. C-H-Deformation)
1385 w	Andeutung einer Aufspaltung der CH_3 sym. C-H-Deformation, da $(CH_3)_2$-C-Gruppierung)

1300 s, 1280 s, 1170 m, 1100 s, 930 m.s (Charakteristische Schwingungen der Isopropylgruppe des Säurerestes)

852 s	(ν_4-Gerüstschwingung der Isopropylgruppe, charakteristisch für Isobutyrate)
650 m.s	(OCO-Def.)
540	(C-Tl-Valenz)

Die nicht zugeordneten Schwingungen können sowohl vom Isobutyratrest wie vom Propylrest herrühren.

Raman-Spektrum:

1062 m, 1044 m, 996 w, 922 w, 834 w, 759 s, 492 m, 464 w, 399 s, (Schwingungen des Isobutyratrestes und des Propylrestes)

290 s	ν(Tl-O) der überwiegend kovalent,
184 m.w	ν(Tl-O) der überwiegend anionisch an Tl gebundenen Carboxylatgruppe.

5) n-Butyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2963 s, 2930 s, 2870 m.s (C-H-Valenz)

1600 s 1515 s	Valenz asym. COO, Aufspaltung
1470	CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Deformation
1420 m 1390 m	Valenz sym. COO, Aufspaltung

1372 m, 1350 m, 1290 s, 1260 s, 1165 s, 1140 m, 1095 v.s, 1020 w, 965 w, 930 v.s, 880 w; 850 v.s (ν_4-Gerüstschw. der i-C_3H_7-Gruppe); 780 m, 760 m.s, 700 m.w; 653 s (OCO-Def.) 590 w;

533 m C-Tl-Valenz

6) n-Pentyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2960 s, 2925 s, 2865 m (C-H-Valenz)

1605 s, 1510 s — Valenz asym. COO, Aufspaltung

1465 — CH_3 asym. u. CH_2, C-H Deformation

1420 m, 1387 m — Valenz sym. COO, Aufspaltung

1360 m, 1280 s, 1262 m.s, 1165 m, 1135 m, 1090 s, 1030 w, 928 s.
850 v.s (ν_4-Gerüstschwingung der i-C_3H_7-Gruppe)

800 w, 780 w, 760 m, 695 m; 650 s (OCO-Def.); 585 w;

532 m — C-Tl-Valenz

7) n-Hexyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2960 s, 2922 s, 2870 m.s (C-H-Valenz)

1610 s, 1510 s — Valenz asym. COO, Aufspaltung

1465 m — CH_3 asym. u. CH_2, C-H Deformation

1417 m, 1387 m — Valenz sym. COO, Aufspaltung

1360 m, 1290 m, 1250 m, 1210 w, 1165 m.s, 1140 m.s, 1092 s, 960 w, 928 s;

850 v.s (ν_4-Gerüstschwingung der i-C_3H_7-Gruppe)

775 m.s, 720 w, 696 m, 680 w; 650 s (OCO-Def.); 560 m

531 m.s C-Tl-Valenz

8) n-Octyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2960 m, 2920 m.s, 2870 m, 2850 m (C-H-Valenz)

1605 m, 1540 m } Valenz asym. COO, Aufspaltung

1467 m CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Valenz

1400, 1365 } Valenz sym. COO, Aufspaltung

1265 m, 1190 w, 1165 m, 1138 w, 1085 s, 925 s,

847 v.s (ν_4-Gerüstschwingung der i-C_3H_7-Gruppe)

770 m, 720 w; 650 s (OCO-Def.); 565 w;

523 m.sh C-Tl-Valenz

9) Neopentyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2950 v.s, 2930 s.sh, 2860 s (C-H-Valenz)

1595 s, 1510 s } Valenz asym. COO, Aufspaltung

1465 m CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Deformation

1415 m.s., 1388 m.s } Valenz sym. COO, Aufspaltung

1370 m, 1345 m, 1286 s, 1265 m.s, 1245 m.s, 1215 w, 1165 m, 1135 s, 1092 v.s, 1010 m.w, 930 s.

850 v.s (ν_4-Gerüstschwingung der i-C_3H_7-Gruppe)

770 m.s, 760 m.s; 650 s (OCO-Def.); 625 m, 590 m;

532 m.s C-Tl-Valenz

10) Trimethylsilyl-methyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

2960 v.s, 2930 s.sh, 2870 m.s (C-H-Valenz)

1590-1550 s.br
1505 m.s } Valenz asym. COO

1470 m CH_3 asym. u. CH_2, C-H Deformation

1405 s
1365 m.s } Valenz sym. COO

1275 s; 1245 s (spezif. CH_3-Def. sym. der $Si(CH_3)_3$-Endgruppe)

1165 m.s, 1090 s, 1050 w, 1020 m, 1010 m, 927 s;

860 - 830 v.s.br (folgende Banden können sich hier überlagern: (850) ν_4-Gerüstschwingung der i-C_3H_7-Gruppe; (860-850): Si-C-Valenz; u. (832) spez. CH_3 rocking der $Si(CH_3)_3$-Gruppe);

770 s, 750 m, 710 m (spezif. Banden der SiC_x-Gruppierung), 685; 650 s (OCO-Def.); 607 m, 540 m, 525 m.s;

492 m C-Tl-Valenz

11) Chloromethyl-Thallium(III)-diisobutyrat

IR-Spektrum (KBr) :

3040 w (spez. C-H-Valenz der $ClCH_2$-Gruppe); 2960 m, 2920 w, 2860 m (C-H-Valenz)

1600-1530 s.br — Valenz asym. COO

1467 m — CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Def. der i-C_3H_7-Gruppe

1400 m, 1360 m — Valenz sym. COO

1290 w.sh, 1270 m.s, 1165 m, 1120 m, 1085 m.s, 925 m.s;

850 s — (ν_4-Gerüstschwingung der i-C_3H_7-Gruppe); 770

720 m.s — (Tl-CH_2-rocking); 650 m (OCO-Def.) 545 u. 525 m;

490 w — C-Tl-Valenz

12) Chlormethyl-Thallium(III)-diacetat

IR-Spektrum (KBr) :

3040 w (spez. C-H-Valenz der $ClCH_2$-Gruppe), 2960 w, 2920 w (C-H-Valenz);

1600-1540 — Valenz asym. COO

1385 s, 1330 s.sh — Valenz sym. COO

1120 m, 1045 m.w, 1015 m, 935 m;

720 (Tl-CH_2 rocking); 670 s; 618 m (COO out of plane bend)

480 m.w — C-Tl-Valenz

13) Phenyl-Thallium(III)-diisobutyrat

Bei dieser Verbindung seien nur die COO-Valenzschwingungen zum Vergleich angegeben.

IR-Spektrum (KBr) :

1600 s, 1510 s — Valenz asym. COO

1420 m.s, 1390 m — Valenz sym. COO

14) Vergleich der beobachteten COO-Valenzschwingungen der dargestellten Diisobutyrate mit denen der Monoisobutyrate

Diisobutyrate			Monoisobutyrate		
Verbindung	Valenz asym. COO cm^{-1}	Valenz sym. COO cm^{-1}	Valenz asym. COO cm^{-1}	Valenz sym. COO cm^{-1}	Verbindung
CH_3-Tl y_2	1600 1520	1410 1380	-	-	-
C_2H_5-Tl y_2	1617 1520	1430 1395	1530	1410	$(C_2H_5)_2$ Tl y
C_3H_7-Tl y_2	1608 1520	1431 1400	-	-	-
n-Butyl-Tl y_2	1600 1515	1420 1390	1525	1410	$(C_4H_9)_2$ Tl y
n-Pentyl-Tl y_2	1605 1510	1420 1387	1530	1412	$(C_5H_{11})_2$ Tl y
n-Hexyl-Tl y_2	1610 1510	1417 1387	1530	1413	$(C_6H_{13})_2$ Tl y
n-Octyl-Tl y_2	1605 1540	1400 1365	1523	1408	$(C_8H_{17})_2$ Tl y
Neopentyl-Tl y_2	1595 1510	1415 1388	1560	1395	$(Neop.)_2$ Tl y
$(CH_3)_3SiCH_2$-Tl y_2	1590 1505	1405 1365	1530	1407	$(TMS)_2$ Tl y
$ClCH_2$-Tl y_2	1600 1530	1400 1360	-	-	-
C_6H_5-Tl y_2	1600 1510	1420 1390	-	-	-

15) Vergleich der Tl-O-Valenzschwingungen von drei der dargestellten Diisobutyrate mit den von Kurosawa u. Okawara für $(CH_3)_2$ Tl OCO CH_3 angegebenen Tl-O-Banden:

CH_3-Tl y_2	C_2H_5-Tl y_2	C_3H_7-Tl y_2	$(CH_3)_2$-Tl Z	Zuordnung:
308	310	290 s (Raman)	-	
274	276			ν (Tl-O) überw. kovalent
181	176	184 m (Raman)	166	
108	-	-	105	ν (Tl-O) überw. ionisch

y : Isobutyrat ; Z : Acetat

d) Diskussion der vorhergehenden Spektren

Übereinstimmend mit den spektroskopischen Beobachtungen, die Kurosawa u. Okawara bei Methyl- und Äthyl-Thallium(III)-diisobutyrat (1967) und Methyl- und Phenyl-Thallium(III)-diacetat (1969) gemacht haben, können bei diesen als auch den übrigen erstmalig im Rahmen dieser Arbeit dargestellten oben aufgeführten Diisobutyraten, Aufspaltungen, sowohl der asymmetrischen COO-Valenzschwingung als auch der symmetrischen COO-Valenzschwingung festgestellt werden.
Die Aufspaltungen sind sowohl beim Äthyl- als auch bei allen übrigen neuaufgeführten Alkyl-Thallium(III)-diisobutyraten gut ausgeprägt. - Die folgenden, überwiegend am Beispiel der Monoäthyl-Verbindung dargestellten spektroskopischen Sachverhalte treffen in gleichem Maß für alle übrigen oben aufgeführten Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate (allgem. Dicarboxylate) zu.
Die beim Monoisobutyrat ursprünglich vorhandene asymmetrische COO-Valenzschwingung bei etwa 1525-1530 (Äthylverbindung: 1530) spaltet auf in einen Anteil, der fast an der gleichen Stelle liegt (1505-1520) (Äthylverbindung: 1520) und einen nach höheren Frequenzen verschobenen Anteil, der knapp über 1600 liegt (1617).
Die entsprechende symmetrische COO-Valenzschwingung des Monoisobutyrats spaltet im Spektrum des Diisobutyrats auch in zwei Anteile auf, die jedoch nicht

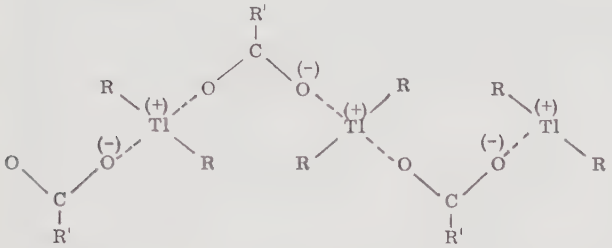
so weit voneinander verschoben sind. Dabei ist der eine Anteil gegenüber der Bande des Monoisobutyrats (Äthylverbindung: 1410) etwas nach höheren Frequenzen verschoben, während der andere Anteil bei oder knapp unterhalb von 1400 liegt (1430 u. 1395 cm^{-1}).

Es ist noch zum Verhalten der asym. COO-Valenzschwingung zu bemerken, daß mit zunehmendem kovalenten Bindungscharakter eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen einhergeht, so daß der jeweils bei, bzw. über 1600 cm^{-1} liegenden Bande (Äthylverbindung: 1617) des Diisobutyrats ein überwiegend kovalent an Thallium gebundener Carboxylatrest mit einfacher Koordination zugeordnet werden kann, wie es etwa im $Hg(OAc)_2$ der Fall ist.
Im fernen IR-Gebiet tritt im Spektrum des Monoisobutyrats eine mittelstarke Bande bei ca. 170 auf, die manchmal einen Aufspaltungsanteil um 110 hat. Im Diisobutyrat ist zusätzlich ein um 300 liegendes Bandenpaar zu beobachten:

(Methylverbindung: 308 und 275)
(Propylverbindung: 290, Raman)
(Äthylverbindung : 310 und 276)

Die Aufspaltungen der COO-Valenzschwingungen und die zusätzlichen Banden um 300 deuten darauf hin, daß im Diisobutyrat zwei bindungsmäßig unterschiedliche Carboxylatgruppen vorliegen.
Danach werden die beiden inneren der vier COO-Valenzschwingungsbanden (1520 und 1430) einer Carboxylatgruppe überwiegend anionischen Typs zugeordnet, da diese beiden Banden eine ähnliche Lage haben wie die zwei Banden des Monoisobutyrats (1530 und 1410).

Das Monoisobutyrat ist ionisch aufgebaut; folgende schematische Strukturformel könnte man ihm zuschreiben:



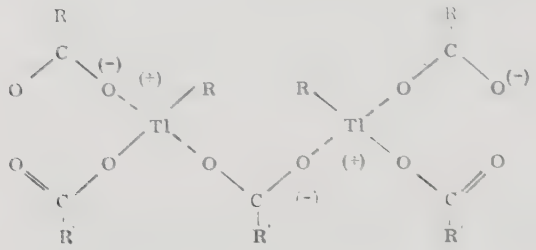
In Analogie dazu können die bei den Diisobutyraten beobachteten Banden bei 180-170 cm^{-1} und tiefer der Tl-O-Valenzschwingung einer Carboxylatgruppe von anionischem und wenig koordinativem Charakter zugeordnet werden. Die Lage dieser Banden zeigt auch, daß die Wechselwirkung zwischen diesen Carboxylatgruppen und Thallium schwach ist.

Das im Spektrum des Diisobutyrats zusätzlich auftretende Bandenpaar um 300 cm^{-1} kann als Tl-O-Valenzschwingung einer am Thallium stärker kovalent gebundenen Carboxylatgruppe gedeutet werden. Ebenso lässt sich die Aufspaltung der beiden COO-Valenzschwingungen als Auswirkung der beiden bindungsmäßig unterschiedlichen Carboxylatgruppen erklären. Dabei werden die beiden äußeren Aufspaltungsanteile (1617 und 1395) der stärker kovalent gebundenen Carboxylatgruppe zugeordnet.

Allgemein ergeben im Raman-Spektrum stark polare Atombindungen oder Ionenbindungen schwache, unpolare oder schwach polare, dagegen intensive Raman-Banden. - Deswegen wird obige Deutung noch zusätzlich unterstützt durch die im Raman-Spektrum des Propyl-Thallium(III)-diisobutyrats auftretenden Banden bei 290 und 184 cm^{-1}. Davon ist die Bande bei 290 sehr stark ausgeprägt. Die Bande bei 184 ist, damit verglichen, relativ schwach.

Damit ist auch die relativ große Stabilität der Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate

(Isobutyrate u. Acetate) zu erklären: Die überwiegend kovalent am Thallium gebundene Carboxylgruppe wirkt angenähert in ähnlicher Weise stabilisierend wie die zweite Alkylgruppe in den sehr stabilen Dialkyl-Thallium(III)-Verbindungen. Dem Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylat könnte im festen Zustand folgende schematische Strukturformel zugeschrieben werden:



Darin soll der ausgezogene Strich zwischen Tl und O die stärker kovalente Bindung, und R' die CH_3- bzw. i-C_3H_7-Gruppe des Acetat- bzw. des Isobutyratrestes bedeuten.

Die vorangegangene Deutung erscheint besonders plausibel, wenn man die der stärker kovalent gebundenen Carboxylatgruppe zugeordneten ν (Tl-O) und ν (COO)-Banden vergleicht mit den entsprechenden Banden des Phenyl-Quecksilber(II)-acetats: Im Phenyl-Quecksilber(II)-acetat ist die Carboxylatgruppe an Hg überwiegend kovalent gebunden:

CH_3-Tl y_2	C_2H_5-Tl y_2	C_3H_7-Tl y_2	C_6H_5-Hgz	Zuordnung:
1600	1617	1608	1592	ν (COO)
1380	1395	1400	1379	
308	310	290 s (Raman)	304	ν (M-O)
274	276			

n-Butyl-Tl y_2	n-Pentyl-Tl y_2	n-Hexyl-Tl y_2	n-Octyl-Tl y_2	C_6H_5-Hgz	Zuordnung
1600	1605	1610	1605	1592	v (COO)
1390	1387	1387	1365	1379	

Neopentyl Tly_2	$(CH_3)_3SiCH_2$-Tly_2	$ClCH_2$-Tl y_2	C_6H_5-Tl y_2	C_6H_5-Hgz	Zuordnung
1595	1590	1600	1600	1592	
1388	1365	1360	1390	1379	v (COO)

y : Isobutyrat ; z : Acetat

Nur von dem Methyl-, dem Äthyl- und dem n-Propyl-Thallium(III)-diisobutyrat wurden IR-Spektren bzw. ein Raman-Spektrum im Gebiet niedriger Wellenzahlen angefertigt. - Die Vergleichswerte des Phenyl-Quecksilber(II)-acetats wurden von Kurosawa u. Okawara (1969) übernommen.
In den untersuchten Alkyl-Thallium-diisobutyraten scheint zwischen dem Thalliumatom, einem Alkylrest und einer Carboxylatgruppe eine ähnlich starke Wechselwirkung zu bestehen, wie sie in den Organyl-Quecksilber-Verbindungen besteht. Jedoch scheint die Wechselwirkung zum verbleibenden Carboxylat-Anion schwächer zu sein.

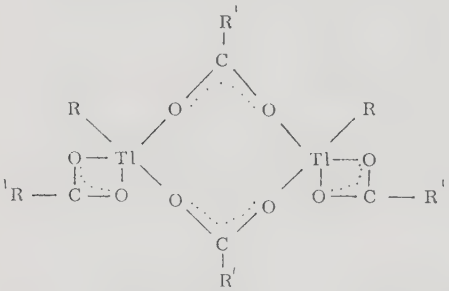
Das Ganze lässt sich darauf zurückführen, daß das Dialkyl-Thallium-Kation, das isoelektronisch mit Dialkyl-Quecksilber ist, sich im allgemeinen als sehr schwache Lewis-Säure verhält.
Es werden in der neueren Literatur jedoch auch Fälle angeführt, bei denen eine oder sogar zwei Carboxylatgruppen der Alkyl-Thallium(III)-carboxylate durch andere anionische Reste ersetzt sind. Bei Ersatz durch CN wird die zweite Carboxylatgruppe beibehalten, oder durch einen anionischen Rest mit zweifacher Koordinationsmöglichkeit, wie Oxinat oder Tropolonat, ersetzt (Tanaka, Kurosawa u. Okawara (1971) u. (1968); (Fukumoto, Kurosawa u. Okawara (1970)).

In den Fällen, bei denen beide Carboxylatgruppen durch zwei andere, gleich-

artige Reste ersetzt sind, fungieren Dithiocarbamat, Oxinat und Tropolonat als anionische Ersatzgruppen. -(Kurosawa u. Okawara (1967 u. 1968)) - Auf diese Art erreicht Thallium(III) eine möglichst hohe Koordinationszahl (4 bzw. 5).

Kurosawa u. Okawara (1967) nehmen an, daß die in Chloroform monomeren Alkyl-Thallium(III)-dioxinate und -tropolonate in Lösung die Koordinationszahl 5 am Thallium haben. - Auf diese Art könnte eine zusätzliche Stabilisierung dieser Verbindung erreicht werden.
Möglicherweise haben auch die in $CHCl_3$-Lösung dimeren (s. MG-Bestimmungen) Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate eine fünffache Koordination am Thallium.
Dabei würde die überwiegend kovalent an Thallium gebundene Carboxylatgruppe gegenüber einem Tl-Atom als zweizähliger anionischer Ligand fungieren:

Die Strukturformel könnte folgendermaßen aussehen:



$R' = CH_3$ bzw. C_3H_7-i

e) Leitfähigkeitsmessungen der Organyl-Thallium(III)-dicarboxylate im Vergleich mit denen von Diorganyl-Thallium(III)-carboxylaten

Die im vorhergehenden Kapitel durch IR- und Raman-Spektroskopie unterbaute Theorie, daß in den Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylaten eine überwiegend kovalent an Thallium gebundene und eine ionische Carboxylatgruppe existieren, lässt sich durch Vergleich der auf die Konzentration 0 extrapolierten molaren Leitfähigkeiten der Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate mit denen der entsprechenden Dialkyl-Thallium(III)-carboxylate bestätigen.

Wären beim Dicarboxylat beide Carboxylatgruppen ionisch gebunden, so müssten dessen molare Λ_o -Werte auffallend höher liegen (bis doppelt so hoch) als die des entsprechenden Dialkyl-Thallium(III)-monocarboxylats. - Liegen jedoch die auf die Konzentration 0 extrapolierten molaren Leitfähigkeiten der Dicarboxylate bei ähnlichen Werten wie die der entsprechenden Monocarboxylate, so ist dies eine Bestätigung obiger Theorie. - Dies trifft jedoch nur zu, wenn in ionisierenden Lösungsmitteln wie Wasser oder wasserähnlichen Lösungsmitteln, wie Methanol, gemessen wird. Da sich die Dicarboxylate nach relativ kurzer Zeit in Wasser zersetzen, wurden alle Messungen in Methanol p.a. der Fa. Merck durchgeführt.

Die angegebene Zellkonstante der benutzten WTW-Leitfähigkeitszelle (LTA, von: 0,60 cm^{-1}) konnte durch Nachprüfen mittels 0,01 n wässriger KCl-Lösung bestätigt werden: Die Zellkonstante (K) ergibt sich aus dem Quotienten der spez. Leitfähigkeit ($\varkappa$) und der gemessenen Leitfähigkeit (L) eines Elektrolyten zu:

$$K = \frac{\varkappa}{L} \quad cm^{-1}$$

Die eingesetzte spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ der 0,01 n KCl-Lösung wurde der "WTW-Bedienungsanweisung zum Leitfähigkeitsmodell LBR" entnommen.
Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels (hier: Methanol p.a. Merck) wird von der gemessenen Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösung abgezogen. Die gemessenen Leitfähigkeiten werden in die jeweiligen Äquivalentleitfähigkeiten bzw. molaren Leitfähigkeiten umgerechnet, um vergleichbare Werte zu erhalten.

Die Umrechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{c} = \frac{L \cdot K \cdot Mg \cdot V}{E} \text{ (Ohm} \cdot \text{Val)}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ bzw. } S \cdot \text{Val}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

dabei sind: L = gemessene Leitfähigkeit - Leitfähigkeit des Lsg.-mittels
K = 0,6 cm^{-1} (Zellkonstante)
Mg = Molekulargewicht der gelösten Substanz
V = Volumen der Lösung in ml (hier: 100 ml)
E = Einwaage in Gramm

Zur Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen :

Nach Kohlrausch gilt für schwache, binäre Elektrolyte, deren in Lösung dissoziierter Teil in zwei gleichwertige Ionen zerfällt:

$$c \cdot \Lambda^2 / (\Lambda_\infty - \Lambda)\Lambda_\infty = K_c$$

(Ostwald´sches Verdünnungsgesetz)

Durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit von Λ lassen sich Λ_∞ und K_c, die Dissoziationskonstante, in diesem Lösungsmittel bestimmen; am besten nach Umschreiben obiger Gleichung zu:

$$c \cdot \Lambda + K_c \Lambda_\infty = K_c \Lambda_\infty^2 / \Lambda$$

Stellt man $1/\Lambda = y$ als Funktion von $c \cdot \Lambda = x$ dar, so findet man eine Gerade, die die Ordinate beim Wert $1/\Lambda_\infty$ schneidet und eine Steigung von $1/K_c \cdot \Lambda_\infty^2$ hat. Hat man so die auf die Konzentration 0 extrapolierte molare Leitfähigkeit Λ_∞ ermittelt, so lässt sich daraus nach: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ zusätzlich der Dissoziationsgrad ausrechnen, und zwar zu jeder Konzentration der Verdünnungsreihe, deren Leitfähigkeit Λ gemessen wurde.

Die Konzentration wird in Mol/l berechnet.

Leitfähigkeitsmessungen der Verdünnungsreihen in Methanol p.a. Merck:

1) C_2H_5 Tl ib_2 und $(C_2H_5)_2$ Tl ib

C_2H_5 Tl ib_2: (M.G.: 407,6)

Leitfähigkeit des Methanol p.a.: $2,25 \cdot 10^{-6}$ S (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
90,0	$7,75 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	20,44
45,0	$5,6 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	29,74
22,5	$3,85 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	39,40
11,25	$2,55 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	50,5
5,625	$1,70 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	64,0
2,812	$1,07 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	73,54
1,406	$0,68 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	79,48
0,703	$0,46 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	81,74

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}$/l	$c \cdot \Lambda$	α: (Dissoziationsgrad)
0,0489	2,2080	45,13	0,204
0,0336	1,104	32,83	0,297
0,0254	0,552	21,75	0,394
0,0198	0,2760	13,94	0,505
0,0156	0,1380	8,83	0,64
0,0136	0,0690	5,07	0,73
0,0126	0,0345	2,74	0,79
0,0122	0,01725	1,41	0,81

Daraus ergibt sich nach oben erwähntem Auswertungsverfahren:

$\Lambda_o = 100$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$); K_c: (CH_3OH) : $1,38 \cdot 10^{-4}$

$(C_2H_5)_2$ Tl ib : (MG: 349,6)

Leitfähigkeit des Methanol p.a.: $2,25 \cdot 10^{-6}$ (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ: ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
90,0	$2,4 \cdot 10^{-4}$	3 kHz	55,4
45,0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3 kHz	64,1
22,5	$7,66 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	69,3
11,25	$4,2 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	74,1
5,625	$2,34 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	78,79
2,812	$1,3 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	80,2
1,406	$7,6 \cdot 10^{-6}$	3 kHz	80,15
0,703	$4,74 \cdot 10^{-6}$	3 kHz	74,6

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}/l$	$c \cdot \Lambda$	α: (Dissoziationsgrad)
0,0181	2,5744	142,62	0,66
0,0156	1,2872	82,51	0,77
0,0144	0,6436	44,60	0,83
0,0135	0,3218	23,84	0,88
0,0127	0,1609	12,67	0,94
0,0124	0,0804	6,45	0,96
0,0124	0,0402	3,22	-
(0,0134)	(0,0201)	(1,50)	-

Daraus ergibt sich nach oben erwähntem Auswertungsverfahren:

$\Lambda_o = \underline{83,33\ (S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2)}$; $K_c: (CH_3OH) : \underline{3,36 \cdot 10^{-3}}$

2) Neopentyl-Tl ib$_2$ und (Neopentyl)$_2$ Tl ib:

a) Neopentyl-Tl ib$_2$: (MG: 449,7)

Leitfähigkeit des Methanol p.a.: $1,9 \cdot 10^{-6}$ S (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
65,0	$2,75 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	10,62
32,5	$2,0 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	15,02
16,25	$1,42 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	20,4
8,125	$1,0 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	26,8
4,062	$7,25 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	35,8
2,031	$5,10 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	42,52
1,015	$3,85 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	51,8
0,508	$2,90 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	53,1

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}$/l	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ (Dissoziationsgrad)
0,0942	1,4454	15,35	0,138
0,0666	0,7227	10,85	0,19
0,0490	0,3613	7,37	0,26
0,0373	0,1807	4,84	0,35
0,0279	0,0903	3,23	0,46
0,0235	0,0452	1,92	0,55
0,0193	0,0226	1,17	0,67
0,0188	0,0113	0,60	0,69

Daraus ergibt sich nach oben erwähntem Auswertungsverfahren:

$\Lambda_\infty = 76,92$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$) ; K_c: (CH_3OH) : $3,3 \cdot 10^{-5}$

b) (Neopentyl)$_2$ Tl ib : (MG: 433,8)

Leitfähigkeit des hier verwendeten Methanols p.a.: $1,40 \cdot 10^{-6}$ S (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
40,0	$7,50 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	47,89
20,0	$4,50 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	56,74
10,0	$2,64 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	65,07
5,0	$1,52 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	71,83
2,5	$8,65 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	75,48
1,25	$5,43 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	83,9
0,625	$3,75 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	97,86
0,312	$2,65 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	104,1
$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}$/l	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ (Dissoziatgr.)
0,0208	0,9221	44,16	0,59
0,0176	0,4610	26,16	0,71
0,0153	0,2305	14,99	0,81
0,0139	0,1152	8,27	0,89
0,0132	0,0576	4,35	0,94
0,0119	0,0288	2,42	-
0,0102	0,0144	1,41	-
0,0096	0,0072	0,75	-

Daraus ergibt sich nach oben erwähntem Auswertungsverfahren:

$\Lambda_\infty = 80,0$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$) ; K_c: (CH_3OH) : $9,37 \cdot 10^{-4}$

3) $(CH_3)_3Si\,CH_2\text{-}Tl\,ib_2$ und $(CH_3)_3Si\,CH_2)_2\,Tl\,ib$:

a) $(CH_3)_3Si\,CH_2\text{-}Tl\,ib_2$: (MG 465,8)

Leitfähigkeit des Methanol p.a.: $2,0 \cdot 10^{-6}$ S (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
90,0	$2,9 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	8,38
45,0	$2,11 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	11,86
22,5	$1,51 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	16,26
11,25	$1,1 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	22,34
5,625	$7,98 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	29,78
2,812	$5,7 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	36,6
1,406	$4,26 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	45,0
0,703	$3,35 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	53,60

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}$/l	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ (Dissoziationsgrad)
0,1193	1,9321	16,19	0,11
0,0843	0,9661	11,46	0,15
0,0615	0,4830	7,85	0,21
0,0447	0,2415	5,39	0,29
0,0336	0,1207	3,59	0,38
0,0273	0,0604	2,21	0,47
0,0222	0,0302	1,36	0,58
0,0186	0,0151	0,81	0,69

Daraus ergibt sich nach oben erwähntem Auswertungsverfahren:

Λ_∞ = 76,92 ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$) ; K_c : (CH_3OH) : $2,71 \cdot 10^{-5}$

b) $[(CH_3)_3Si\ CH_2]_2Tl\ ib$: (MG: 465, 9)

Leitfähigkeit des verwendeten Methanol p.a.: $1,40 \cdot 10^{-6}$ S (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
40	$7,05 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	48, 29
20	$4,22 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	57, 0
10	$2,46 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	64, 8
5	$1,45 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	73, 24
2, 5	$8,33 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	77, 48
1, 25	$5,1 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	82, 74
0, 625	$3,70 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	102, 8
0, 312	$2,75 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	120, 7

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}/l$	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ (Dissoziationsgrad)
0, 0207	0, 8585	41, 45	0, 55
0, 0175	0, 4293	24, 47	0, 65
0, 0154	0, 2146	13, 90	0, 74
0, 0136	0, 1073	7, 86	0, 84
0, 0129	0, 0536	4, 15	0, 89
0, 0120	0, 0268	2, 22	0, 95
0, 0097	0, 0134	1, 37	-
0, 0082	0, 0067	0, 81	-

Daraus ergibt sich nach anfangs erwähntem Auswertungsverfahren:

$\Lambda_\infty = \underline{86, 95\ (S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2)}$; K_c: (CH_3OH) : $\underline{5, 29 \cdot 10^{-4}}$

4) $ClCH_2Tl\,ib_2$: (MG 428,1)

Leitfähigkeit des Methanol p.a.: $1,9 \cdot 10^{-6}$ S (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
37,0	$3,1 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	20,2
18,5	$2,23 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	28,32
9,25	$1,54 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	37,48
4,625	$1,02 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	46,0
2,312	$7,1 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	57,60
1,1562	$4,96 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	67,98
0,578	$3,67 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	78,60

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}/l$	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ (Dissoziationsgrad)
0,0495	0,8643	17,46	0,22
0,0353	0,4321	12,24	0,32
0,0267	0,2161	8,10	0,42
0,0217	0,1080	4,97	0,51
0,0174	0,0540	3,11	0,64
0,0147	0,0270	1,84	0,76
0,0127	0,0135	1,06	0,88

Daraus ergibt sich aus anfangs erwähntem Auswertungsverfahren:

$\Lambda_\infty = \underline{89,28\ (S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2)}$; K_c: (CH_3OH) : $\underline{6,1 \cdot 10^{-5}}$

5) $CH_3Tl(ac)_2$ und $ClCH_2Tl(ac)_2$ im Vergleich mit $(CH_3)_2Tl\,ac$

a) $CH_3Tl(ac)_2$: (MG: 337,5)

Leitfähigkeit des verwendeten Methanol p.a.: bis einschließlich der 5. Messung: $1,9 \cdot 10^{-6}$ (50 Hz)

von der 6. bis zur 8. Messung: $1,35 \cdot 10^{-6}$ (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
40,0	$6,25 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	30,68
20,0	$4,30 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	41,60
10,0	$2,9 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	54,88
5,0	$1,86 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	67,60
2,5	$1,14 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	76,94
1,25	$6,80 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	88,28
0,625	$4,45 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	100,44
0,3125	$3,0 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	106,9

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}/l$	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ (Dissoziationsgrad)
0,0326	1,1852	36,36	0,27
0,0240	0,5926	24,65	0,37
0,0182	0,2963	16,26	0,49
0,0148	0,1481	10,01	0,61
0,0130	0,0741	5,70	0,69
0,0113	0,0370	3,27	0,79
0,0099	0,0185	1,86	0,90
0,0094	0,0092	0,98	0,96

Daraus ergibt sich nach anfangs erwähntem Auswertungsverfahren:

$\Lambda_0 = 111,1\ (S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2)$; $K_c : (CH_3OH) : 1,278 \cdot 10^{-4}$

b) $ClCH_2$ Tl ac_2: (MG: 371,97)

Leitfähigkeit des verwendeten Methanol p.a.: $1,5 \cdot 10^{-6}$ (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
40,0	$7,76 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	42,46
20,0	$5,1 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	55,24
10,0	$3,12 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	66,28
5,0	$1,85 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	75,88
2,5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	84,80
1,25	$6,67 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	92,32
0,625	$4,58 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	110,0
0,312(5)	$3,05 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	110,7

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}/l$	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ (Dissoziationsgrad)
0,0236	1,075	45,64	0,42
0,0181	0,5377	29,70	0,55
0,0151	0,2688	17,82	0,66
0,0132	0,1344	10,20	0,75
0,0118	0,0672	5,70	0,84
0,0108	0,0336	3,10	0,92
0,0091	0,0168	1,85	-
0,0090	0,0084	0,93	-

Daraus ergibt sich nach anfangs erwähntem Auswertungsverfahren :

$\Lambda_0 = 100,0$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$) ; K_c: (CH_3OH): $3,4 \cdot 10^{-4}$

c) $(CH_3)_2Tl\ ac$: (MG: 293,5)

Leitfähigkeit des verwendeten Methanol p.a.: $1,4 \cdot 10^{-6}$ (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
40,0	$1,73 \cdot 10^{-4}$	3 kHz	75,5
20,0	$9,2 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	80,65
10,0	$4,85 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	82,94
5,0	$2,6 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	86,64
2,5	$1,37 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	86,6
1,25	$7,63 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	87,7
0,625	$4,56 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	89,0
0,312(5)	$3,13 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	97,4

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}$/l	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$ (Dissoziationsgrad)
0,0132	1,3628	102,89	0,83
0,0124	0,6814	54,95	0,88
0,0121	0,3407	28,26	0,91
0,0115	0,1703	14,76	0,95
0,0115	0,0852	7,38	0,95
0,0114	0,0426	3,74	0,96
0,0112	0,0213	1,89	0,97
0,0102	0,0106	1,03	-

Daraus ergibt sich nach anfangs erwähntem Auswertungsverfahren :

$\Lambda_o = 90,9\ (S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2)$; K_c: (CH_3OH): $3,14 \cdot 10^{-3}$

6) C_6H_5 Tl ib$_2$ im Vergleich mit $(C_6H_5)_2$ Tl ib:

a) C_6H_5 Tl ib$_2$: (MG: 455,7)

Leitfähigkeit des verwendeten Methanol p.a.: $1,4 \cdot 10^{-6}$ (50 Hz)

E: mg/100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
20,0	$2,5 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	32,2
5,0	$1,12 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	53,56
2,5	$7,4 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	65,6
1,25	$5,0 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	78,7
0,625	$3,55 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	94,0
0,312	$2,83 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	125,0

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}/l$	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$ (Dissoziationsgrad)
0,0311	0,4389	14,13	0,30
0,0187	0,1097	5,87	0,51
0,0152	0,0548	3,59	0,62
0,0127	0,0274	2,16	0,75
0,0106	0,0137	1,29	0,89
0,0080	0,0068	0,85	-

Daraus ergibt sich: $\Lambda_o = 105,3$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$); K_c: (CH_3OH): $5,77 \cdot 10^{-5}$

b) $(C_5H_5)_2Tl$ ib: (MG: 445,7)

Leitfähigkeit des verwendeten Methanol p.a.: $2,0 \cdot 10^{-6}$ (50 Hz)

E: mg 100 ml	gemessene Leitfähigk. in S bzw. Ohm^{-1}	Messfrequenz (Hz)	molare Leitfähigk. Λ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)
20,0	$4,0 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	50,8
5,0	$1,45 \cdot 10^{-5}$	3 kHz	66,8
2,5	$8,82 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	72,95
1,25	$5,85 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	82,36
0,625	$4,2 \cdot 10^{-6}$	50 Hz	94,1

$1/\Lambda$	c: Mol $\cdot 10^{-3}/l$	$c \cdot \Lambda$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$ (Dissoziationsgrad)
0,0197	0,4487	22,79	0,63
0,0149	0,1122	7,49	0,83
0,0137	0,0561	4,09	0,91
0,0121	0,0280	2,31	-
0,0106	0,0140	1,32	-

Daraus ergibt sich: $\Lambda_o = 80,0$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$); K_c: (CH_3OH): $4,95 \cdot 10^{-4}$

Zum Vergleich wurden auf die gleiche Weise die Λ_o-Werte von Thallium(I)-acetat und Thallium(I)-isobutyrat bestimmt. - Dabei ergab sich:
Tl(I)-acetat: $\Lambda_o = 108,7$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$); K_c: (CH_3OH): $4,47 \cdot 10^{-3}$
Tl(I)-isobutyrat: $\Lambda_o = 96,15$ ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$);

Die in den vorhergehenden Tabellen erfolgte Berechnung des Dissoziationsgrades nach: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$ ist nur zulässig bei schwachen Elektrolyten unter Vernachlässigung der interionischen Wechselwirkungskräfte.

Dies jedoch ist für eine näherungsweise Berechnung von α möglich bei kleinen Konzentrationen und relativ kleinen Dissoziationskonstanten K_c; beides Bedingungen die in den vorangegangenen Messungen weitgehend zutrafen.

Zusammenfassende Tabelle über die Λ_o-Werte und die Dissoziationskonstanten K_c der Organyl-Thallium(III)-dicarboxylate und der Organyl-Thallium(III)-monocarboxylate in Methanol

Verbindung:	Λ_o ($S \cdot Val^{-1} \cdot cm^2$)	K_c (CH_3OH)
C_2H_5-Tl y_2	100,0	$1,38 \cdot 10^{-4}$
$(C_2H_5)_2$-Tl y	83,33	$3,36 \cdot 10^{-3}$
Neopentyl-Tl y_2	76,92	$3,3 \cdot 10^{-5}$
$(Neopentyl)_2$-Tl y	80,0	$9,37 \cdot 10^{-4}$
TMS-Tl y_2	76,92	$2,71 \cdot 10^{-5}$
$(TMS)_2$-Tl y	86,95	$5,29 \cdot 10^{-4}$
$ClCH_2$-Tl y_2	89,28	$6,1 \cdot 10^{-5}$
CH_3 Tl z_2	111,1	$1,28 \cdot 10^{-4}$
$ClCH_2$ Tl z_2	100,0	$3,4 \cdot 10^{-4}$
$(CH_3)_2$-Tl z	90,9	$3,14 \cdot 10^{-3}$
C_6H_5-Tl y_2	105,3	$5,77 \cdot 10^{-5}$
$(C_6H_5)_2$ Tl y	80,0	$4,95 \cdot 10^{-4}$
Tl(I)-acetat	108,7	$4,47 \cdot 10^{-3}$
Tl(I)-isobutyrat	96,15	-

y = Isobutyrat ; z = Acetat

Ein Vergleich der zusammengestellten Λ_o -Werte der Dicarboxylate mit denen der entsprechenden Monocarboxylate bestätigt also zusätzlich die anfangs erwähnte Annahme, daß in den Dicarboxylaten wenigstens eine der beiden Carboxylatgruppen überwiegend kovalent am Thallium gebunden ist, zumal bei den Λ_o -Werten, als auf unendliche Verdünnung extrapolierten molaren Leitfähigkeiten, weitgehende Dissoziation angenommen werden kann. - Da sich jedoch Λ_o additiv aus den Beweglichkeiten der Ionen zusammensetzt, müßte ein ähnlicher Solvatisierungsgrad der wandernden Ionen R_2Tl^+ bzw. $RXTl^+$ (X = überwiegend kovalent gebundener Carboxylatrest) unter diesen Bedingungen angenommen werden. - Eine Abspaltung beider Carboxylatgruppen bei den Dicarboxylaten führte jedenfalls zu merklich erhöhten Λ_o -Werten, verglichen mit den Λ_o -Werten der Monocarboxylate. Dies jedoch ist nicht der Fall.

Die Dissoziationskonstanten der Dicarboxylate sind auffallend regelmäßig um etwas mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als die der entsprechenden Monocarboxylate. Das heißt, daß die Monocarboxylate, bedingt durch die Stabilität des sp-hybridisierten R_2Tl^+-Kations, stärkere Elektrolyte in polaren Lösungsmitteln wie Methanol sind als die weniger ionischen Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate.

Letztere sind zu ihrer Stabilisierung auf die Ausbildung von kovalenten Anteilen zwischen Thallium und den Carboxylatgruppen angewiesen. - Auch im Verlauf der Dissoziationsgrade mit zunehmender Verdünnung erweisen sich die Dicarboxylate als schwächere Elektrolyte, d.h. weniger ionische Verbindungen als die Monocarboxylate.

f) Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung

Nach der vaporimetrischen Methode liegt $C_2H_5Tl\,(OCO\text{-}C_3H_7\text{-}i)_2$ in $CHCl_3$-Lösung dimer vor. (gef.: 776; ber.: 815).

Der in methanolischer Lösung erhaltene Wert kann nur qualitativen Charakter haben, da die Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate in Methanol relativ schlecht löslich sind, und der Dampfdruck von Methanol für genaue vaporimetrische Messungen zu gering ist. Dabei ergibt sich ein Wert, der für ein monomeres Vorliegen wesentlich zu klein erscheint.

Das läßt den Schluß zu, daß ein Teil der monomer gelösten Verbindung in Methanol teilweise dissoziiert ist. - Dies ergibt sich auch aus den vorhergehenden Leitfähigkeitsmessungen.

g) Dünnschichtchromatographische Tests einiger Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate

Es sollten die Rf-Werte der Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate untereinander und mit dem Rf-Wert von Hg $(OCO-C_3H_7-i)_2$ in einem bestimmten Laufmittel verglichen werden. - Unter verschiedenen gängigen Laufmitteln erwies sich Dioxan als das günstigste. - Die Sichtbarmachung erfolgte im UV-Licht. Es wurden mit Fluoreszensindikator enthaltendem Kieselgel (Fa. Merck) dünn beschichtete Glasplatten benutzt.

Bereitungsvorschrift:

150 g Kieselgel 60 (Merck) werden in einem 1 l-Rundkolben mit 300 ml H_2O versetzt, kurz umgeschwenkt, danach verschlossen und von Hand geschüttelt, bis die Suspension gleichmäßig ist (ca. 5 Min). - Die Masse wird im geschlossenen Kolben mindestens eine Stunde stehengelassen, noch einmal kurz umgeschwenkt und mit einem eingestellten Streichgerät langsam ausgestrichen. - Die Platten werden in horizontaler Lage mindestens 24 h in möglichst staubfreier unbewegter Luft vorgetrocknet. (Großer Exsikkator mit Dünnschichtplattenhalter.) Die Aktivierung erfolgt in einem Trockenschrank bei ca. $110^{\circ}C$ für die Dauer von ca. 1 h. - Anschließend lässt man im Exsikkator, der mit blauem Kieselgel gefüllt ist, auf Zimmertemperatur kommen.

Übersicht über die Rf-Werte einiger Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate:

Verbindung	$CH_3Tl\ y_2$	$C_2H_5Tl\ y_2$	$C_3H_7Tl\ y_2$	
Rf-Wert:	0,58	0,57	0,57	
Verbindung	$C_4H_9\ Tl\ y_2$	TMS Tl y_2	Neopentyl Tl y_2	Hg y_2
Rf-Wert:	0,61	0,63	0,64	0,63

Y: $OCO-C_3H_7-i$

Der Vergleichswert von Quecksilber(II)-isobutyrat ergab sich aus vier zusammenliegenden Rf-Werten.

Die Adsorbierbarkeit organischer Verbindungen an ein polares Adsorptionsmittel wie Kieselgel wird in erster Linie durch ihre Polarität, jedoch auch durch ihre Molekülgröße und ihre Polarisierbarkeit bestimmt. - Danach scheinen die Alkyl-Thallium(III)-diisobutyrate mit kleineren Alkylresten wie die Methyl-, Äthyl- und die Propylverbindung etwas polarer zu sein und deswegen fester an Kieselgel adsorbiert zu werden, wie die übrigen oben aufgeführten Verbindungen mit größeren Alkylresten. - Letztere scheinen in ihrer Polarität dem Quecksilber(II)-isobutyrat ähnlich zu sein. - Diese Erscheinung könnte sich qualitativ folgendermaßen erklären lassen: Bei der Quecksilberverbindung wird die geringere Polarität durch die stärker kovalenten Quecksilber-carboxylat-Bindungen bewirkt. - Die Eigenschaft der verglichen damit weniger stark kovalenten Thallium-Carboxylat-Bindungen wird im Hinblick auf die Gesamtpolarität der Alkyl-Thallium(III)-carboxylate durch die größeren Alkylreste annähernd ausgeglichen.

h) Diffraktogramme

Von einigen der Monoalkyl-Thallium(III)-carboxylate wurden Diffraktogramme angefertigt. Diese zeigten den kristallinen Charakter dieser Verbindungen. Von diesen wurden Strichdiagramme gemacht (Strichdiagramme s. Anhang).

E) Die Monoorganyl-Thallium(III)-sulfide

a) Die Alkylverbindungen

1) Darstellung aus den Alkyl-Thallium(III)-diisobutyraten

Mit brauchbaren Ausbeuten und in hinreichend reiner Zusammensetzung ließen sich folgende Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide aus den entsprechenden Diisobutyraten darstellen: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, Neopentyl-, Trimethylsilylmethyl- und Chloromethyl-Thallium(III)-sulfid. - Die übrigen Verbindungen dieses Typs werden besser nach einem der beiden anschließend erwähnten Verfahren dargestellt. - Jedoch lässt sich der größte Teil der oben angeführten Verbindungen auch nach einem der beiden folgenden neuen Verfahren darstellen.

Die Sulfide wurden aus einer etwa 0,5%-igen, warmen Dioxanlösung der entsprechenden Monoalkyl-Tl(III)-diisobutyrate durch langsames Aufleiten von H_2S ausgefällt. Während des ganzen Fällungsvorganges wurde die Temperatur der Lösung bei etwa $40^{\circ}C$ gehalten. Außerdem wurde die Lösung mit Hilfe eines Magnetrührers intensiv gerührt. Die zweite Öffnung des doppelt durchbohrten Stopfens, mit dem der Ausfällungskolben verschlossen war, war durch einen Quetschhahn abgeschlossen. Das Einleitungsrohr endete kurz über der Flüssigkeitsoberfläche.
0,3-0,4 g Diisobutyrat wurden in ca. 130-100 ml Dioxan in der Wärme gelöst. Nach etwa halbstündigem langsamen Aufleiten von H_2S war die Ausfällung beendet. Die ausgefällte, schwach gelbe, schwere, flockige Substanz wurde durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Vollständigkeit der Ausfällung wurde durch nochmaliges Einleiten von H_2S in das Zentrifugat überprüft.
Die dioxanfeuchten, durch Zentrifugieren abgetrennten Sulfide wurden 1-2 Tage im Exsikkator getrocknet. - Alle auf diese Art dargestellten Sulfide ergaben danach brauchbare Analysenwerte. Bei der Methylverbindung lagen die C- und H-Werte um etwa 16% zu hoch, während der S-Wert zu niedrig lag.
Da man vermuten konnte, daß noch Dioxan als polares Lösungsmittel in unstöchiometrischer Verteilung der Substanz anhaftete, wurde noch eine Woche im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Vermutung wurde bestätigt,

denn danach ergaben sich Analysenwerte, die dem stöchiometrischen Verhältnis von CH_3TlS entsprachen.

Analysen: (Angaben in %)

1) Methyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 251,48)

Ber.: C 1,79 H 1,20 S 12,76 Tl 81,50
Gef.: C 4,84 H 1,07 S 12,59 Tl 80,70

2) Äthyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 265,51)

Ber.: C 9,06 H 1,90 S 12,10 Tl 77,0
Gef.: C 9,09 H 1,96 S 12,15 Tl 76,6

3) n-Propyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 279,54)

Ber.: C 12,90 H 2,53 S 11,48 Tl 73,3
Gef.: C 13,04 H 2,67 S 11,53 Tl 73,0

4) n-Butyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 293,5)

Ber.: C 16,37 H 3,06 S 10,93 Tl 69,64
Gef.: C 16,46 H 3,09 S 11,41 Tl 69,3

5) n-Hexyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 321,51)

Ber.: C 22,41 H 4,04 S 9,97 Tl 63,57
Gef.: C 22,59 H 4,16 S 9,79 Tl 63,3

6) Neopentyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 307,51)

Ber.: C 19,52 H 3,57 S 10,42 Tl 66,46
Gef.: C 19,61 H 3,56 S 10,38 Tl 66,2

7) Trimethylsilyl-methyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 323, 59)

Ber.:	C 14, 84	H 3, 39	S 9, 9	Tl 63, 16	Si 8, 68	
Gef.:	C 14, 75	H 3, 57	S 9, 78	Tl 62, 8	Si 8, 56	I. Beetz, Kronach, (1972).

8) Chloromethyl-Thallium(III)-sulfid (MG: 285, 9)

Ber.:	C 4, 2	H 0, 69	S 11, 2	Tl 71, 4	Cl 12, 4
Gef.:	C 4, 16	H 0, 69	S 10, 10	Tl 71, 35 (AAS)	Cl 11, 41

Eigenschaften:

1) Schmelzpunkte:

Alle aufgeführten Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide hatten keinen definierten Schmelzpunkt. Bei 200-240°C begannen die Substanzen etwas zu schwinden, blieben aber fest. Gleichzeitig verfärbten sie sich, indem sie einen schwach bräunlich-orangegelben Farbton annahmen, der beim Abkühlen bestehen blieb.

2) Löslichkeit:

l: in DMSO, Pyridin
swl: in THF, Brombenzol; Ligroin, CS_2
unlöslich: Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton.

Schmelzpunkte und Löslichkeiten stützen die Annahme, daß polymere Substanzen vorliegen. - Die Löslichkeit in starken Lewisbasen wie DMSO und Pyridin könnte sich durch Komplexbildung erklären lassen. Dabei müßten jedoch die polymeren Ketten von RTlS aufgebrochen werden. - Trotzdem ist es nicht ausgeschlossen, daß in diesen Komplexen noch Tl-S-Bindungen existieren. - Über die Art möglicherweise noch existierender Tl-S-Bindungen könnten Raman-Spektren Auskunft geben.

Für den Vorgang der Komplexbildung spricht die Tatsache, daß beim Abdunsten dieser Lösungsmittel fast farblose, klare Kristalle entstehen.

3) IR- und Raman-Spektren:

Methyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KBr):

2940 w	CH_3, CH-Valenz asym.
760 s.br	CH_3-Tl-Rockingschwingung
490	C-Tl-Valenz

Raman-Spektrum:	Fernes IR-Gebiet: (Nujol)	
500	490 m.sp	(C-Tl-Valenz)
330	324 ms.sp	Tl-S-Tl-Valenz asym.
	315 w.sh	Tl-S-Tl-Valenz sym.
	130-170 s.br	möglicherweise S-Tl-CH_3-Gerüstschw.
90	60-90 s.br	möglicherweise Gerüstschw.

Hier ist nur bei 2940 die asymmetrische C-H-Valenzschwingung der Methylgruppe als schwacher, aber scharfer Peak zu beobachten. Andere C-H-Valenzschwingungen und auch C-H-Deformationsschwingungen sind noch nicht einmal andeutungsweise zu erkennen. Die bei 760 cm^{-1} liegende Bande, die der CH_3-Tl-Rockingschwingung zugeordnet werden kann, ist relativ breit und gleichmäßig ausgebildet. Sowohl im KBr-Spektrum als auch im Nujol-Spektrum ist die C-Tl-Valenzschwingung als scharf ausgeprägte, mittelstarke Bande bei 490 cm^{-1} zu erkennen. Die bei 324 cm^{-1} liegende, ausgeprägte asym. Tl-S-Tl-Valenzschwingung hat bei etwa 315 eine Schulter, die als schwach ausgebildete sym. Tl-S-Tl-Valenzschwingung gedeutet werden kann. - Bei den höheren Homologen dieses Verbindungstyps spaltet nämlich die Tl-S-Tl-Valenzschwingung in zwei ausgeprägte Banden auf.

Äthyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KBr):

2960 m.w	CH_3-C-H-Valenz asym.

2930 w	CH_2, C-H-Valenz
2870 m.w	CH_3, C-H-Valenz sym.
1450 m.w	CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Deformation
1370 m.w.sp	CH_3 sym., C-H-Deformation

1220 m, 1140 m.s, 1030 m, 960 w, 930 m (Gerüst-, Knick- und Deformationsschwingungen des Äthylrestes)

ca. 700 s	CH_2-Rocking-Schwingung
460 m	C-Tl-Valenz

Fernes IR-Gebiet (Nujol):

463 m.s	C-Tl-Valenz
319 s	Tl-S-Tl-Valenz asym.
298 s	Tl-S-Tl-Valenz sym.
255 w	(schwache Andeutung einer Bande, möglicherweise C-C-Tl-Deformationsschwingung)
140-170	(möglicherweise S-Tl-C_2H_5-Gerüstschwingung)

um 60 m.br

In diesem Spektrum sind alle der CH_3- und CH_2-Gruppe des Äthylrestes zuzuordnende C-H-Valenz und C-H-Deformationsschwingungen vorhanden. Im Gegensatz zur entsprechenden Methylverbindung spaltet die Tl-S-Valenzschwingung in zwei einzelne, gut voneinander zu unterscheidende Banden auf.

n-Propyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KBr):

2970 s	CH_3, C-H-Valenz asym.
2940 m.s	CH_2, C-H-Valenz
2870 m.s	CH_3, C-H-Valenz sym.
1460	CH_2, C-H-Deformation

1450 m.s. sp	CH_3, asym. C-H-Deformation
1380 s. sp	CH_3, sym. C-H-Deformation
1200 w., 1130 m, 1070 s, 1015 m, 975 s, 795 s	(Gerüst- u. Knickschwingungen des n-Propylrestes)
ca. 700 v.s	CH_2-Rocking
565 m.s	C-Tl-Valenz

Raman-Spektrum:	Fernes IR-Gebiet (Nujol):	
575 s	565 m.s	C-Tl-Valenz
	326 m.s	Tl-S-Tl-Valenz asym.
	305 m.s	Tl-S-Tl-Valenz sym.
220 m.w	263 m.w 232 m.w	möglicherweise C-C-C-Tl-Def.
172 s	130-170 s.br	evtl. S-Tl-C_3H_7-Gerüstschw.
114 m.w	76 m.br	Gerüstschwingung

Bei Betrachtung der Spektren fällt zunächst die Zunahme der Bandenzahl beim Übergang vom Methyl- zum Propylrest auf. Das bedeutet, daß diese Banden dem jeweiligen Rest R zugeordnet werden können. Außerdem fällt die starke Abweichung der C-Tl-Valenzschwingung beim Propyl-Tl-S- von den beiden niederen Homologen auf.

Diese Abweichung tritt auch beim Propyl-Tl-Se auf und scheint für die Propyl-Verbindung charakteristisch zu sein (Auch beim $Propyl_2$-TlJ ist die entsprechende Bande mit ihrem Aufspaltungsanteil gegenüber der Äthylverbindung nach höheren Frequenzen verschoben). - Auch hier spaltet, ähnlich wie bei der Äthylverbindung, die Tl-S-Valenzschwingung in zwei voneinander unterscheidbare Banden auf.

Die Banden um 260 (263 u. 232) sind stärker ausgeprägt als bei der Äthylverbindung, was die Zuordnung zur C-C-C-Tl-Deformationsschwingung zu bestätigen scheint.

n-Butyl-Thallium(III)-sulfid

IR-Spektrum (KJ) :

2960 m, 2920 m, 2870 w, 2850 w; 1463 s, 1375 w, 1265 w, 1190 w, 1120 m, 1063 m.s, 1010 w, 997 m, 880 m.w, 865s, 688 s.br (Banden des n-Butylrestes)

573 m	C-Tl-Valenz
321 m.s	Tl-S-Tl-Valenz asym.
295 m.s	Tl-S-Tl-Valenz sym.

Im fernen IR-Gebiet (Nujol) zeigen sich beide Tl-S-Tl-Valenzschwingungen als starke Banden bei den gleichen Wellenzahlen wie im KJ-Spektrum.

n-Hexyl-Thallium(III)-sulfid

IR-Spektrum (KBr):

2955 m.s, 2920 m.s, 2870, 2842; 1463 s, 1455 m.sh, 1420 v.w, 1375 w, 1295 v.w, 1275 v.w, 1233 v.w, 1222 w, 1180 w, 1120 s, 1075 s, 1036 w, 1018 m, 988 m.w, 935 s, 838 m.s, 755 m.s, 722 m, 680 v.s (Banden des n-Hexylrestes);

574 m	C-Tl-Valenz

Fernes IR-Gebiet: (Nujol)

319 s	Tl-S-Tl-Valenz asym.
295 s	Tl-S-Tl-Valenz sym.

Neopentyl-Thallium(III)-sulfid

IR-Spektrum (KJ) :

2942 v.s, 2890 w, 2870 v.w, 2855 m (C-H-Valenz); 1466 s (CH_3 u. CH_2 Def. asym.); 1436 m, 1384 m und 1363 s (spezif. C-H-Def. der C-$(CH_3)_3$-Gruppe);

1240 s (ν_2 und ν_3-Gerüstschw. der C-$(CH_3)_3$-Gruppe); 1103 v.s, 1087 m, 1015 m, 1000 m.s, 930 w, 908 w; 750 (spez. CH_3-Rocking-Schw. der C-$(CH_3)_3$-Gruppe);

573 m C-Tl-Valenz

Fernes IR-Gebiet (Nujol) :

294 m Tl-S-Tl-Valenz asym.

271 m.br Tl-S-Tl-Valenz sym. (273 m; Raman).

243 w; 175 br, 103 m;

Trimethylsilyl-methyl-Thallium(III)-sulfid

IR-Spektrum (KJ) :

2942 m, 2890 w (C-H-Valenz); 1246 s (spez. CH_3-Def. sym. der Si$(CH_3)_3$-Gruppe); 990 m; 850 s (Si-C-Valenz); 830 v.s (spez. CH_3-rocking-Schw. der Si$(CH_3)_3$-Gruppe); 770 m; 750 m.w (spez. Bande der $(CH_3)_3$-Endgruppe); 702 m (spez. Bande der Si C_x-Gruppierung), 690 m.w;

605 m C-Tl-Valenz

Fernes IR-Gebiet (Nujol) :

292 m.br Tl-S-Tl-Valenz asym.

263 m Tl-S-Tl-Valenz sym.

239 w.br, 163 m.br;

Chloromethyl-Thallium(III)-sulfid

IR-Spektrum (KJ) :

3030 v.w (spezielle C-H-Valenzschw. der $ClCH_2$-Gruppe); 1175 w, 1105 m, 1080 m; 720 s (C-Cl-Valenz); 700 v.s (CH_2-rocking);

482 C-Tl-Valenz

313 m.s Tl-S-Tl-Valenz asym.

293 m Tl-S-Tl-Valenz sym.

Im allgemeinen erscheint in organischen Resten mit nur einem Chloratom die C-Cl-Valenzschwingung im Bereich von 700 cm^{-1} bis 750 cm^{-1}, wie es auch bei dieser Verbindung der Fall ist. - Dies ist die Schwingung, die nach Bellamy zu der stabileren trans-Konfiguration gehört. - In Alkylchloriden in Lösung wird sie von einer zweiten Absorption begleitet, die zur Gauche-Form gehört und bei 650 cm^{-1} zu finden ist. - Außerdem fällt auf, daß dieses Spektrum extrem bandenarm ist.

Eine tabellarische Übersicht sowohl der C-Tl-Valenz- als auch der Tl-S-Tl-Valenzschwingungen der dargestellten Alkyl-Thallium(III)-sulfide wird am Ende des folgenden Kapitels aufgeführt.

4) Diffraktogramme

Von allen oben aufgeführten Monoalkyl-Thallium(III)-sulfiden wurden Diffraktogramme aufgenommen. - Dafür wurde in allen Fällen CuK α -Strahlung der Wellenlänge: Lambda = 1,54178 Å verwendet.

Alle Diffraktogramme zeigten einen mehr oder minder ausgeprägten kristallinen Charakter der untersuchten Verbindungen an. - Jedoch waren nur die Diffraktogramme der Methyl- und der Propyl-Verbindung für eine eindeutige Indizierung brauchbar, während die Diffraktogramme der Chloromethyl- und der Neopentylverbindung so geartet waren, daß ihre Indizierungen nur den Charakter eines näherungsweisen Indizierungsvorschlags haben können. - Von diesen Verbindungen wurden die Reflexe der Diffraktogramme auch in Form von Strichdiagrammen aufgezeichnet (s. Anhang).

Es zeigte sich, daß der kristalline Charakter der n-Alkyl-Thallium(III)-sulfide mit einer geraden Anzahl an C-Atomen auffallend schwach ausgeprägt war, verglichen mit dem der Alkyl-Thallium(III)-sulfide mit ungerader C-Atom-Zahl. - Dies trifft auch zu, wenn man die im folgenden Kapitel aufzuführenden Sulfide, insbesondere die n-Pentyl-Verbindung in Betracht zieht.

a) Methyl-Thallium(III)-sulfid:

Da das Methyl-Thallium(III)-sulfid ein Diffraktogramm ergab, welches vermuten ließ, daß die Substanz kubisch kristallisiert, wurde eine entsprechende Zuordnung der Reflexe versucht. Von den insgesamt 16 Reflexen wurden die ersten 12, die scharf und gut zu vermessen waren, verwertet.

Aus den indizierten Reflexen berechnete dann das Programm "AUSGL" mit Hilfe einer Ausgleichsberechnung die genaue Gitterkonstante a.

Ein ohne Bleinitrat-Eichung gemachtes Diffraktogramm ergab eine Gitterkonstante von a 9,5487 Å. Eine mit Bleinitrat korrigierte Aufnahme ergab eine maximale Abweichung von 0,00026 in den $\sin^2 \Theta$-Werten und eine Gitterkonstante von a = 9,5486 Å.

Diese Aufnahme wurde hier verwendet:

H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER
1	0	0	9,22	9,26	0,00646	0,00652
2	1	1	22,80	22,81	0,03907	0,03911
3	0	0	28,05	28,03	0,05873	0,05866
3	1	0	29,56	29,58	0,06508	0,06518
3	1	1	31,04	31,06	0,07160	0,07170
3	2	1	35,19	35,16	0,09138	0,09125
4	0	0	37,73	37,68	0,10455	0,10429
3	3	1	41,23	41,21	0,12397	0,12384
4	2	0	42,30	42,33	0,13018	0,13036
4	2	1	43,39	43,43	0,13665	0,13688
5	1	0	48,64	48,62	0,16961	0,16947
5	2	0	51,53	51,54	0,18895	0,18902

Kristallsystem: kubisch

Gitterkonstante: a = 9,5486 Å

Zellvolumen: 870,6 $Å^3$

Zahl der Reflexe: 12

Maximale Abweichung in $\sin^2 \cdot TH = 0,00026$

Dichtebestimmung

Die Dichtezahl ergibt sich experimentell mit Ligroin als Sperrflüssigkeit zu: d_4^{25} = 5,48 g/cm^3. Die Dichte des Ligroins betrug d_4^{25} = 0,76050 g/cm^3. Mit einem Molgewicht von 251,5 errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu: 11,6 = 12. Daraus ergibt sich eine röntgenographische Dichte von $d_{rö}$ = 5,75 g/cm^3.

b) n-Propyl-Thallium(III)-sulfid

Lambda (CuK α): 1,54178 Å

Kristallsystem: Tetragonal

Gitterkonstante: a = 11,867 Å; b = 11,867 Å; c = 14,396 Å

Zellvolumen: 2027 Å^3

Nr.	H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER	DIFF
1.	0	0	1	6,140	6,139	0,00287	0,00287	0
2.	0	0	2	12,300	12,296	0,01148	0,01147	1
3.	2	2	0	21,190	21,175	0,03381	0,03376	5
4.	3	1	0	23,720	23,709	0,04224	0,04220	4
5.	0	0	4	24,730	24,736	0,04586	0,04588	-1
6.	3	2	1	27,730	27,805	0,05742	0,05773	-29
7.	3	0	3	29,220	29,258	0,06362	0,06379	-15
8.	4	1	0	31,080	31,072	0,07178	0,07174	3
9.	3	3	0	32,050	31,997	0,07621	0,07596	25
10.	0	0	6	37,500	37,482	0,10332	0,10323	10
11.	2	1	6	41,300	41,293	0,12437	0,12433	4
12.	3	2	5	41,680	41,677	0,12656	0,12655	2
13.	5	2	2	42,900	42,921	0,13373	0,13385	-11
14.	3	0	6	44,130	44,145	0,14112	0,14121	-8
15.	6	0	2	47,700	47,684	0,16349	0,16339	10

c) Chloromethyl-Thallium(III)-sulfid

Lambda: (CuK α) 1,54178 Å

Kristallsystem: Tetragonal

Gitterkonstanten: a = 10,842 Å; b = 10,842 Å; c = 17,312 Å

Zellvolumen: 2034 Å^3

Nr.	H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER	DIFF
1.	1	0	0	8,120	8,154	0,00501	0,00506	-3
2.	2	0	0	16,350	16,350	0,02022	0,02022	0
3.	1	0	4	22,130	22,114	0,03683	0,03678	5
4.	2	2	0	23,150	23,203	0,04026	0,04044	-17
5.	3	0	0	24,650	24,631	0,04556	0,04550	7
6.	2	0	4	26,360	26,349	0,05199	0,05195	4
7.	3	0	3	29,120	29,154	0,06320	0,06334	-13
8.	3	2	0	29,720	29,708	0,06577	0,06572	5
9.	3	2	1	30,170	30,163	0,06773	0,06770	3
10.	2	0	5	30,650	30,637	0,06985	0,06979	6
11.	4	3	1	41,990	41,989	0,12837	0,12836	1
12.	4	3	3	44,630	44,639	0,14417	0,14422	-4
13.	0	0	9	47,250	47,252	0,16060	0,16061	-1
14.	4	4	0	47,440	47,431	0,16182	0,16176	5

d) Neopentyl-Thallium(III)-sulfid

Lambda: (CuK α) 1,54178 Å

Kristallsystem: Tetragonal

Gitterkonstante: a = 17,696 Å ; b = 17,696 Å ; c = 16,898 Å

Zellvolumen: 5288 Å^3

Nr.	H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER	DIFF
1.	1	1	0	6,950	7,064	0,00367	0,00380	-11
2.	1	1	1	8,900	8,793	0,00602	0,00588	14
3.	0	0	2	10,450	10,470	0,00829	0,00832	-2
4.	2	1	1	12,300	12,350	0,01148	0,01157	-8
5.	2	2	2	17,660	17,638	0,02356	0,02351	6
6.	4	0	2	22,720	22,687	0,03880	0,03869	11
7.	2	2	4	25,450	25,439	0,04852	0,04848	4
8.	1	0	5	26,880	26,856	0,05402	0,05393	10
9.	4	4	0	28,560	28,532	0,06084	0,06073	12
10.	5	3	0	29,400	29,430	0,06439	0,06452	-12
11.	2	2	5	30,030	30,051	0,06712	0,06721	-8
12.	4	0	5	33,350	33,361	0,08234	0,08239	-4

Da im folgenden Kapitel noch drei weitere Alkyl-Thallium(III)-sulfide indiziert werden, wird eine zusammenfassende Tabelle über Kristallsystem, Gitterkonstanten und Zellvolumen aller indizierten Alkyl-Thallium(III)-sulfide am Ende des folgenden Kapitels aufgeführt.

2) Direkte Darstellung der Alkyl-Thallium(III)-sulfide durch Alkylierung von Thallium(III)-acetat mit Tetraalkyl-Zinn(IV) und Fällung der Sulfide aus dem Reaktionsgemisch

Nach einer Untersuchung von Fukumoto, Kurosawa und Okawara (1969) führt die Einwirkung sowohl von $(CH_3)_4Sn$ als auch von $(CH_3)_3Sn$ OAc auf Thallium(III)-acetat in methanolischer Lösung nach relativ kurzer Zeit (etwa 3 h) überwiegend zur Bildung von $CH_3Tl(OAc)_2$, während sich nach 24 h größtenteils Dimethyl-Thallium(III)-acetat gebildet haben soll.

Diese Aussagen machen die Autoren nur aufgrund von PMR-Spektren, die sie von den jeweiligen Reaktionsgemischen in Lösung erhalten. - Eine wirklich eindeutige Aussage bezüglich dieser Reaktionsweisen erhielte man jedoch, wenn man die möglicherweise entstandenen Monoalkyl-Thallium(III)-acetate selber oder entsprechende Umsetzungsprodukte dieses Verbindungstyps isolieren könnte. - Da außerdem im Rahmen dieser Arbeit die Absicht bestand, verschiedene Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide darzustellen, wurde, ausgehend von obiger Grundidee, versucht, die bei der Reaktion von verschiedenen Zinntetraalkylen mit Thallium(III)-acetat möglicherweise entstandenen Monoalkyl-Thallium(III)-acetate aus dem Reaktionsgemisch in Form der entsprechenden Sulfide auszufällen.

Diese Möglichkeit wurde zuerst mit Tetraäthylzinn und Tetrapropylzinn getestet. Dabei stellte sich heraus, daß nach etwa 1-stündiger Einwirkung des Tetraalkylzinns auf Thallium(III)-acetat in methanolischer Lösung im Molverhältnis Sn/Tl = 2 : 1 sich durch vorsichtige successive Fällung mit jeweils geringen Mengen H_2S, Äthyl- und n-Propyl-Thallium(III)-sulfid darstellen ließ.

Vollkommene Übereinstimmung sowohl der IR-Spektren als auch der Diffraktogramme dieser Verbindungen mit denen der nach dem vorhergehenden Verfahren darge-

stellten entsprechenden analysenreinen Verbindungen, bewies die Richtigkeit dieser Annahme. Damit ist ein weiteres Verfahren gegeben, nach dem verschiedene Alkyl-Thallium(III)-sulfide direkt darstellbar sind.
Notwendige Bedingung ist allerdings die Darstellbarkeit der entsprechenden Tetraalkylzinnverbindung.

a) Darstellung der Tetraalkylzinnverbindungen

1) Darstellung der n-Alkylverbindungen

Die Darstellung der Tetra-n-Alkylzinnverbindungen wurde in Anlehnung an die Literaturvorschriften von W.J.Jones, DP Evans, T.Gilwell und D.C.Griffith (1935) durchgeführt:

Allgemeine Verfahrensvorschrift:

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, verschließbarem Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler mit Trockenrohr werden 12 g Magnesiumspäne (0,5 Mol) vorgelegt. - Zur Aktivierung wird mit etwas Jod versetzt und leicht erwärmt. - Dann werden von einer Lösung von 0,5 Mol des jeweiligen n-Alkylbromids in etwa 200 ml abs. Äther ca. 5 ml zum Magnesium zugetropft. Die Reaktion setzt unter Trübung und lebhaftem Sieden ein. Anschließend wird die restliche ätherische n-Alkylbromid-Lösung so zugetropft, daß während des ganzen Zutropfens ein leichter Rückfluß zu beobachten ist. - Nach beendeter Zugabe wird noch eine halbe Stunde refluxiert, um die Reaktion zu vervollständigen.
Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit Eiswasser gekühlt, und 21 g $SnCl_4$ (10 ml, 0,08 Mol) in 20 ml trockenem Benzol innerhalb von 20 min unter kräftigem Rühren so zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über $10^{\circ}C$ steigt. - Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch etwa 1 h leicht am Rückfluß gekocht, über Nacht stehengelassen und dann folgendermaßen aufgearbeitet:
Das Reaktionsgemisch wird zur Hydrolyse überschüssiger Grignardverbindung zuerst mit 100 ml H_2O, dann zur Auflösung basischer Salze mit 100 ml 30 g NH_4Cl ent-

haltender 10%-iger HCl-Lösung versetzt.

Die Ätherphase wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase noch 2 mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden 2 mal mit 30 ml einer 10%-igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, filtriert, und eine Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet. - Nach Abfiltrieren wird der Äther abgezogen.

Auf diese Art wurde Tetraäthyl-, Tetrapropyl-, Tetrapentyl- und Tetradecyl-Zinn(IV)-dargestellt. Die ersten drei konnten durch Fraktionierung ihrer Rohprodukte gereinigt werden: $(C_2H_5)_4Sn$, Kp.: 181°C bzw. 65-68°C/15 Torr

$(C_3H_7)_4Sn$, Kp.: 222°C

$(n\text{-}C_5H_{11})_4Sn$, Kp.: 181°C/10 Torr

Es konnten jedoch auch die Rohprodukte zur Alkylierung von Thallium(III)-acetat eingesetzt werden, ohne daß deswegen unreinere Produkte bei der H_2S-Fällung entstanden.

Bei der Decylverbindung war es nur möglich eine Fraktion bei etwa 40°C/3 Torr zu destillieren, die wahrscheinlich aus dem bei der Hydrolyse der Grignardverbindung entstandenen n-Dekan bestand. - Das zurückbleibende $(n\text{-Decyl})_4Sn$ hatte einen zu hohen Siedepunkt, als daß es unter diesen Bedingungen fraktioniert werden konnte. (Z.B. hat schon $(n\text{-Octyl})_4Sn$ nach D´Ans-Lax einen Kp. von: 268°C/10 Torr). Deshalb mußte es als Rohprodukt zur Alkylierungsreaktion eingesetzt werden.

Es wurden bei allen obigen Zinn-Verbindungen Ausbeuten von etwa 50-60% erhalten, bezogen auf $SnCl_4$.

Das benutzte $(n\text{-Octyl})_4Sn$ wurde von der Fa. Merck bezogen.

2) Darstellung des Tetra-Cyclopropyl-Zinn (IV)

(nach: P.Seyferth u. H.M.Cohen (1963))

Die folgende Darstellung wird grundsätzlich unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff bzw. Spezial-Argon) durchgeführt.

In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, Kühler mit Druckausgleich, Rührer und Tropftrichter werden 1,8 g (0,26 Grammatom) zerkleinerte Lithiumdrahtstücke

in 70 ml abs. Äther vorgelegt. - Der Kolben wird im Eisbad gekühlt, und eine Lösung von 14,5 g (0,12 Mol) Cyclopropylbromid in 40 ml abs. Äther wird während einer Zeit von etwa 90 min tropfenweise zugegeben. - Die Lithiumstücke werden schon nach der ersten Zugabe des Bromids blank, und reagieren mit diesem gleichmäßig weiter. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch etwa 90 min gerührt. Danach bleibt noch eine geringe Menge des vorgelegten Lithiummetalls übrig. - Zu dieser Lösung werden 6,5 g (0,025 Mol) Zinntetrachlorid tropfenweise unter mäßigem Rühren zugegeben. - Nach Beendigung der Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur kommen. - Man setzt das Rühren noch etwa 12 h fort. - Die Mischung wird gekühlt und mit 30 ml Eiswasser hydrolysiert.

Die Ätherschicht wird mit einer Kaliumfluorid-haltigen Wasser-Methanol-Lösung gewaschen. Die Ätherschicht wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat über Nacht getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird der Rückstand destilliert und ergibt etwa 3,2 g (über 40%, bezogen auf $SnCl_4$) Tetra-Cyclopropyl-Zinn(IV) vom Kp.: $70^{\circ}C/0,25$ Torr.

3) Die übrigen Tetraalkyl-Zinn(IV)-Verbindungen

Ein Darstellungsversuch von Tetra-i-Propylzinn nach R.H. Prince (1959) ergab nicht die geringste Menge des erwünschten Produktes.
Tetra-Cyclohexylzinn wurde von der Fa. Merck bezogen.

b) Darstellung der Alkyl-Thallium(III)-sulfide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 100 ml-Kolben werden 5 mMol des Tetraalkyl-Zinn(IV) in 20 ml trockenem Methanol vorgelegt. - Dazu lässt man langsam eine Lösung von 0,95 g (2,5 mMol) Thallium(III)-acetat in 30 ml Methanol unter Rühren zutropfen. - Nach Beendigung der Zugabe der methanolischen Thallium(III)-acetat-Lösung lässt man etwa noch 1 h bei Zimmertemperatur rühren. - Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch ein Faltenfilter abfiltriert. Aus der klaren Lösung wird nach Zugabe von etwa 20 ml Dioxan durch fraktionierte Fällung mit H_2S das Alkyl-Thallium(III)-sulfid gefällt:

Es wird in kleinen Mengen unter intensivem Rühren der Lösung jeweils soviel H_2S zugegeben, daß noch ein rein zart-gelber Niederschlag ausfällt. - Hat die Fällung einen gerade sichtbaren ockerfarbenen Stich, so lässt man ohne H_2S-Zugabe bis zum Vers chwinden dieser Tönung rühren.

Die rein zart hellgelbe Fällung wird abzentrifugiert und mehrmals mit geringen Mengen Methanol und Dioxan gewaschen. - Dieser Vorgang kann mit der Mutterlauge nochmals wiederholt werden.

Nach diesem Verfahren wurden folgende Alkyl-Thallium(III)-sulfide dargestellt: Äthyl-, n-Propyl-; n-Pentyl-, n-Octyl-, n-Decyl- und Cyclopropyl-Thallium(III)-sulfid. Die Darstellung der letzteren Verbindung ist der einzige Fall, bei dem im Rahmen dieser Arbeit ein Monoalkyl-Thallium(III)-sulfid mit einem sekundären C-Atom am Thallium hergestellt werden konnte.

Ein analoger Darstellungsversuch der Cyclohexyl-Verbindung, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, verlief ergebnislos. - Möglicherweise wurde eine Alkylierung am Thallium mit Tetracyclohexyl-Zinn(IV) durch eine sterische Behinderung durch den Cyclohexylrest verhindert.

Bei der Darstellung der n-Octyl- und der n-Decylverbindung empfiehlt es sich, das Tetraalkylzinn in gleichen Volumenmengen Methanol und trockenem Benzol vorzulegen. Dabei wirkt Benzol als Phasenvermittler. - Außerdem erwies es sich für die Ausbeuten als günstig, nach Beendigung der Zugabe der methanolischen Thallium(III)-acetat-Lösung, das Octyl-Reaktionsgemisch mit der der Gesamtlösungsmenge entsprechenden Volumenmenge an Dioxan, und das Decyl-Reaktionsgemisch mit der entsprechenden Menge Chloroform etwa 20 h stehenzulassen und dann erst die H_2S-Fällung vorzunehmen. - Die bei geringer Überdosierung von H_2S auftretende leichte Dunkelfärbung des gelben Niederschlags ist wahrscheinlich auf eine Mitfällung von geringen Mengen Thallium(III)-sulfid (Tl_2S_3) zurückzuführen. - Dieses reagiert jedoch mit Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylat, das sich während der Reaktion immer wieder nachbildet, unter Bildung von Alkyl-Thallium(III)-sulfid und Thallium(III)-acetat nach:

$$Tl_2S_3 + 3\ RTl(OCO\ CH_3)_2 \longrightarrow 3\ RTlS + 2\ Tl(OCO\ CH_3)_3.$$

D.h.: Tl_2S_3 wirkt auf das sich nachbildende $RTl(OCO \cdot CH_3)_2$ nur als Sulfidspender.

Diese Deutung obiger Reaktionsweise ließ sich folgendermaßen bestätigen: Frisch gefälltes Tl_2S_3 und Äthyl-Thallium(III)-dicarboxylat reagierten im Molverhältnis 1 : 3 in abs. Methanol schon nach 10-minütigem Rühren unter Bildung einer rein hellgelben Fällung, die eindeutig als C_2H_5TlS identifiziert werden konnte. Geht man von methanolfeuchtgehaltenem Tl_2S_3 aus, das etwa 24 h alt ist, so benötigt diese Reaktion bis zum weitgehend vollständigen Ablauf eine Zeit von 2-3 Tagen.

c) Vergleich der Reaktivitäten von R_4Sn mit $R_3SnOCO-CH_3$-

Da bei einer Alkylierung von Thallium(III)-acetat mit R_4Sn als Nebenprodukt sicherlich $R_3Sn-OCO-CH_3$ entsteht, dürfte ein Vergleich der Reaktivitäten von R_4Sn mit $R_3Sn-OCO-CH_3$ in bezug auf die Alkylierung von Thallium(III)-acetat recht interessant sein: Während sich, wie schon angeführt, aus dem Reaktionsgemisch von Thallium(III)-acetat und Tetraalkylzinn(IV) in Methanol schon nach 1 h ein entsprechendes Alkyl-Thallium(III)-sulfid fällen lässt, ist der H_2S-Test bei einem Reaktionsgemisch aus 1,25 mMol (0,5 g) Thallium(III)-acetat und 2,5 mMol (1 g) Tributyl-Zinn(IV)-acetat in 8 ml Methanol frühestens nach 5 Tagen positiv.
Bei geringer Konzentration lässt sich auch nach dieser Zeit kein n-Butyl-Thallium(III)-sulfid ausfällen. Daraus ist ersichtlich, daß kein Grund zu der Annahme besteht, ein bei der Alkylierung von Thallium(III)-acetat mit R_4Sn entstehendes Trialkyl-Zinn(IV)-acetat könnte unter Abgabe einer oder mehrerer Alkylgruppen innerhalb kurzer Zeit ein Zinnprodukt bilden, das ebenfalls mit H_2S in organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Sulfidfällungen ergibt.

d) Analysen:

Wie schon erwähnt, wurden die nach diesem Verfahren dargestellten Verbindungen: Äthyl- und n-Propyl-Thallium(III)-sulfid identifiziert durch Vergleich der IR-Spektren und Diffraktogramme mit denen der gleichen Verbindungen, die nur nach anderen Verfahren dargestellt worden waren, und deren Analysen bekannt waren.
Die Analysen der erstmals nach diesem Verfahren dargestellten Verbindungen

seien hier aufgeführt:

1) n-Pentyl-Thallium(III)-sulfid: (MG: 307,5)

Ber.:	C 19,52	H 3,57	S 10,42	Tl 66,47	
Gef.:	C 19,02	H 3,48	S 9,85	Tl 66,95	(AAS)

2) n-Octyl-Thallium(III)-sulfid: (MG: 349,55)

Ber.:	C 27,48	H 4,86	S 9,17	Tl 58,47	
Gef.:	C 27,37	H 4,88	S 9,00	Tl 58,20	(AAS)

3) n-Decyl-Thallium(III)-sulfid: (MG: 377,66)

Ber.:	C 31,80	H 5,50	S 8,40	Tl 54,10	
Gef.:	C 30,90	H 5,42	S 8,01	Tl 54,95	(AAS)

4) Cyclopropyl-Thallium(III)-sulfid: (MG: 277,49)

Ber.:	C 12,98	H 1,80	S 11,55	Tl 73,6	
Gef.:	C 12,19	H 1,66	S 10,83	Tl 71,96	(AAS)

e) IR-Spektren und Diffraktogramme

IR-Spektren:

1) n-Pentyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KJ):

2958 m, 2920 m; 2870 m.w, 2850 m.w; (C-H-Valenz); 1465 m.s, 1380 m, 1252 w, 1242 w, 1185 w, 1122 m.s. sp; 1073 s, 1030 v.w, 1012 m.s, 990 m.w, 910 m.s, 795 s; 688 v.s (CH_2-rocking); Banden des Alkylrestes)

571 m.s (C-Tl-Valenz)

316 m (Tl-S-Tl-Valenz asym.)

290 m.s (Tl-S-Tl-Valenz sym.)

2) n-Octyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KJ):

2955 m., 2920 s., 2850 m., (CH-Valenz); 1465 m.s., 1375 w., 1260 m.w., 1125 m; 1080 m.s., 1060 m.s., 975 m., 905 w., 827 m., 765 w., 721 m;

683 v.s (CH_2-rocking); (Banden des n-Alkylrestes)

580 m. (C-Tl-Valenz)

316 m. (Tl-S-Tl-Valenz asym.)

295 m. (Tl-S-Tl-Valenz sym.)

3) n-Decyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KJ):

2958 m., 2920 s., 2850 m (CH-Valenz); 1467 s., 1260 w., 1130 m., 1087 m.s., 1060 m.s., 1000 w., 975 v.w., 942 w., 880 m., 820 w., 770 m.w, 720 m;

685 v.s. (CH_2-rocking); (Banden des n-Alkylrestes)

580 m. (C-Tl-Valenz)

318 m. (Tl-S-Tl-Valenz asym.)

293 m. (Tl-S-Tl-Valenz sym.)

4) Cyclopropyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KJ):

3025 w., 2980 (CH-Valenz); 1425 w; 1222 s., 1180 m., 1045 w.; 1018 s (Cyclopropyl-Ringdef.-Schw.); 860 s (ebenfalls typ. Bande des Cyclopropylrestes); 805 s., 775 w., 620 w.; (Banden des Cyclopropylrestes)

460 m.s. (C-Tl-Valenz)

330 s. (Tl-S-Tl-Valenz asym.)

272 m.s. (Tl-S-Tl-Valenz sym.)

Diffraktogramme:

Die Reflexe im Diffraktogramm der n-Pentylverbindung waren hinreichend scharf, um eine brauchbare Indizierung zu ergeben, während die Reflexe in den Diffraktogrammen der n-Octyl- und der Cyclopropylverbindung so geartet sind, daß eine Indizierung nur angenäherten Charakter haben kann, und deswegen nur als Indizierungsvorschlag gewertet werden kann (Strichdiagramme: s. Anhang).

1) n-Pentyl-Thallium(III)-sulfid:

Lambda: (CuK α): 1,54178 Å

Kristallsystem: Orthorhombisch

Gitterkonstanten: a = 19,282 Å, b = 11,233 Å, c = 19,263 Å

Zellvolumen: 4170 Å^3

Nr.	H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER	DIFF
1.	0	0	1	4.59	4.587	0.00160	0.00160	0
2.	0	0	2	9.150	9.181	0.00636	0.00641	-3
3.	0	0	3	13.780	13.791	0.01439	0.01441	-1
4.	2	0	4	20.570	20.615	0.03188	0.03202	-13
5.	2	1	4	22.080	22.097	0.03667	0.03673	-5
6.	0	0	5	23.080	23.085	0.04002	0.04004	-1
7.	0	1	5	24.420	24.425	0.04473	0.04475	-1
8.	4	1	4	27.360	27.354	0.05593	0.05591	3
9.	0	0	6	27.790	27.786	0.05767	0.05765	1
10.	4	2	3	28.080	28.073	0.05885	0.05882	3
11.	1	2	5	28.460	28.472	0.06042	0.06047	-4
12.	0	1	6	28.950	28.923	0.06248	0.06236	12
13.	2	0	6	29.310	29.319	0.06401	0.06405	-3

Nr.	H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER	DIFF
14.	2	2	5	29.600	29.604	0.06525	0.06527	-1
15.	2	1	6	30.400	30.403	0.06874	0.06876	-0
16.	4	1	5	30.750	30.755	0.07030	0.07032	-1
17.	0	0	7	32.540	32.536	0.07849	0.07847	2
18.	2	4	2	34.540	34.543	0.08813	0.08815	-1
19.	1	4	4	37.360	37.359	0.10258	0.10257	1
20.	8	0	3	39.950	39.951	0.11670	0.11671	-0
21.	2	4	5	40.850	40.849	0.12179	0.12178	0
22.	1	2	8	41.050	41.050	0.12293	0.12293	0
23.	2	2	8	41.880	41.880	0.12773	0.12773	0
24.	3	4	5	42.230	42.230	0.12977	0.12977	0
25.	5	2	7	43.500	43.493	0.13731	0.13727	4
26.	5	4	4	44.100	44.100	0.14094	0.14093	0

2) n-Octyl-Thallium(III)-sulfid:

Lambda: (CuKα) : 1,54178 Å

Kristallsystem: Tetragonal

Gitterkonstanten: a = 17,25 Å , b = 17,25 Å , c = 25,82 Å

Zellvolumen: 7683 Å^3

Nr.	H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER	DIFF
1.	0	0	1	3.420	3.421	0.00089	0.00089	0
2.	0	0	2	6.840	6.846	0.00356	0.00356	-0
3.	0	0	3	10.270	10.276	0.00801	0.00802	-0
4.	0	0	4	13.710	13.716	0.01425	0.01426	-0
5.	4	1	0	21.200	21.236	0.03384	0.03395	-10
6.	2	2	5	22.540	22.559	0.03819	0.03826	-5
7.	3	2	4	23.130	23.139	0.04019	0.04022	-2
8.	3	3	3	24.250	24.209	0.04412	0.04397	15
9.	5	1	1	26.550	26.573	0.05273	0.05282	-8
10.	5	2	0	27.850	27.852	0.05791	0.05792	-0
11.	3	1	7	29.200	29.224	0.06354	0.06364	-9
12.	5	1	4	29.850	29.816	0.06633	0.06619	15
13.	6	0	1	31.300	31.305	0.07277	0.07279	-1
14.	5	2	5	32.910	32.902	0.08024	0.08020	4
15.	6	3	0	34.900	34.890	0.08992	0.08988	5
16.	3	3	9	38.430	38.397	0.10832	0.10814	18
17.	4	4	8	40.670	40.702	0.12076	0.12095	-17

3) Cyclopropyl-Thallium(III)-sulfid:

Lambda: (CuK_α) : 1,54178 Å

Kristallsystem: Tetragonal

Gitterkonstanten: a = 12,05 Å , b = 12,05 Å , c = 19,9 Å

Zellvolumen: 2891 $Å^3$

Nr.	H	K	L	2 TH·GEM	2 TH·BER	SINQ·GEM	SINQ·BER	DIFF
1.	1	0	0	7.340	7.334	0.00410	0.00409	1
2.	2	0	0	14.700	14.699	0.01637	0.01636	0
3.	2	2	1	21.330	21.323	0.03425	0.03423	2
4.	3	0	1	22.550	22.577	0.03823	0.03832	-8
5.	3	1	2	25.010	25.017	0.04688	0.04691	-2
6.	1	1	6	28.860	28.880	0.06210	0.06218	-7
7.	4	0	1	29.990	29.992	0.06694	0.06695	-0
8.	4	1	2	31.930	31.906	0.07565	0.07554	11
9.	4	2	4	37.960	37.967	0.10578	0.10582	-3
10.	1	0	9	41.520	41.513	0.12564	0.12560	4

Zusammenfassende Tabelle über die IR-Banden der C-Tl- und der Tl-S-Tl-Valenzschwingungen der dargestellten Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide:

Alkylgruppe des Monoalkyl-Thallium(III)-sulfids	C-Tl-Valenz (cm^{-1})	Tl-S-Tl-Valenz asym. (cm^{-1})	Tl-S-Tl-Valenz sym. (cm^{-1})	Diff. (cm^{-1})
Methyl-	490	324	315	9
Äthyl-	460	319	298	21
n-Propyl-	565	326	305	21
n-Butyl-	573	321	295	26
n-Pentyl-	571	316	290	26
n-Hexyl-	574	319	295	24
n-Octyl-	580	316	295	21
n-Decyl-	580	318	293	25
Neopentyl-	573	294	271	23
Trimethylsilyl-methyl	605	292	263	29
Chloromethyl-	482	313	293	20
Cyclopropyl-	460	330	272	58

Auch hier fällt, wie bei den übrigen Alkyl-Thallium(III)-Verbindungen auf, daß sich die Wellenzahl der C-Tl-Valenzschwingung beim Übergang von der Methyl- und Äthyl- zur n-Propylverbindung auffallend erhöht. - Bei allen folgenden höheren n-Alkyl-Thallium(III)-sulfiden erniedrigt sich die Wellenzahl dieser Bande auch nicht mehr.

Außerdem fällt die geringe Wellenzahlendifferenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen Tl-S-Tl-Valenzschwingung auf. Allgemein kann man annehmen, daß bei einem dreiatomigen Molekül, das aus zwei Atomsorten besteht, eine asymmetrische und eine symmetrische IR-Valenzschwingung möglich sind. - Hat dieses Molekül eine Winkelung von 90^{o}, so fallen asymmetrische und symmetrische IR-Valenzschwingung zusammen, während bei größeren Winkeln beide Banden voneinander zu unterscheiden sind, und sich ihre Wellenzahlendifferenz mit Vergrößerung des Winkels ebenfalls vergrößert. - Beim linearen Molekül (Winkelung: 180^{o}) fällt die symmetrische Valenzschwingung, die immer bei der niedrigeren Wellenzahl liegt, jedoch fort.

Dies trifft weitgehend auch für den Fall von aus zwei Atomsorten bestehenden gewinkelten Ketten, wie den Tl-S-Tl-S-Ketten, zu. Aus der geringen Wellenzahlendifferenz der Tl-S-Tl-Valenzschwingungen und obiger Erläuterung geht hervor, daß man beim Tl-S-Tl-Winkel eine nicht allzu große Abweichung von 90^{o} nach größeren Winkeln hin annehmen kann. Es ist sogar nicht auszuschließen, daß möglicherweise eine gewisse Analogie zur Struktur des roten HgS (Zinnober) bestehen könnte. Das rote HgS besteht aus spiralig aufgewundenen, gewinkelten Ketten.

Die relativ "große" Stabilität der Alkyl-Thallium(III)-sulfide könnte sich sowohl durch ihren polymeren Charakter, als auch durch kovalente Bindungsanteile der Thallium(III)-Schwefel-Bindung erklären lassen. - Nach Gordy (1946) bestehen nämlich in anorganischen Thallium(III)-sulfiden stark kovalente Bindungsanteile zwischen Thallium und Schwefel.

Zusammenfassende Tabelle der durch Indizierung der Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide erhaltenen Größen:

Alkylgruppe der Verbindung	Kristallsystem	Gitterkonstanten Å			Zell-volumen Å^3
		a	b	c	
Methyl-	kubisch	9,549	9,549	9,549	870,6
n-Propyl-	tetragonal	11,867	11,867	14,396	2027,3
n-Pentyl-	orthorhomb.	19,282	11,233	19,263	4170,0
n-Octyl-	tetragonal	17,25	17,25	25,82	7683,0
Chloromethyl-	tetragonal	10,84	10,84	17,31	2034,0
Cyclopropyl-	tetragonal	12,05	12,05	19,91	2891,0
Neopentyl-	tetragonal	17,69	17,69	16,89	5288,0

3) Direkte Darstellung von Alkyl-Thallium(III)-sulfiden durch Fällung aus einem Reaktionsgemisch aus Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat und Thallium(III)-acetat in Chloroform

Im Verlauf dieser Arbeit ergab sich ein Verfahren, bei dem sich nach längerer Zeit aus einem Reaktionsgemisch aus Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat (sowohl Acetat als auch Isobutyrat) und einem Unterschuß an Thallium(III)-acetat in Chloroform, durch H_2S die entsprechenden Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide ausfällen ließen.

Allgemeine Verfahrensvorschrift:

1 mMol des jeweiligen Dialkyl-Thallium(III)-carboxylats (Acetat bzw. Isobutyrat) und 0,7-0,8 mMol Thallium(III)-acetat werden in etwa 3 ml Chloroform p.a. aufgeschlämmt. - Das Gefäß wird verschlossen und bei Zimmertemperatur etwa 2-3 Wochen stehengelassen. - Während dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch öfters umgeschüttelt. Danach werden dem Reaktionsgemisch nochmals etwa 5 ml Chloroform zugegeben. Nach 1-2 Wochen wird vom Rückstand abfiltriert, und mit etwa 60-80 ml Dioxan versetzt.

Aus dieser Lösung kann durch fraktionierte Fällung mit jeweils geringen Mengen H_2S, das entsprechende Monoalkyl-Thallium(III)-sulfid ausgefällt werden.

Das Fällungsverfahren entspricht dem im vorhergehenden Kapitel benutzten Verfahren: Es wird unter Rühren der Lösung nur jeweils soviel H_2S aufgeleitet, daß die anfangs rein zart hellgelbe Fällung einen gerade kaum sichtbaren Ockerstich erhält. Dieser verschwindet nach etwa 10-minütigem Rühren ohne H_2S-Zugabe. - Die Fällung wird abzentrifugiert, mehrmals mit wenig Dioxan gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Von diesen Produkten wurden IR-Spektren und Diffraktogramme angefertigt.

Es zeigte sich, daß fast alle in den beiden vorhergehenden Kapiteln dargestellten Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide mit Ausnahme der Neopentylverbindung nach diesem Verfahren darstellbar waren. - Besonders gut war auf diese Weise die Trimethylsilyl-methyl-Verbindung zugänglich.

Versuche zur Darstellung der Chloromethyl- und der Cyclopropyl-Verbindung nach diesem Verfahren wurden wegen nicht bzw. in nicht hinreichender Menge vorhandenem Ausgangsprodukt (entsprechendes Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat) nicht durchgeführt.
Die nach den beiden vorhergehenden Verfahren nicht darstellbaren Verbindungen: Cyclohexyl- und i-Propyl-Thallium(III)-sulfid waren auch nach diesem Verfahren nicht darstellbar.
Es wurden Ausbeuten von 40-50%, und im Falle der TMS-Verbindung sogar von etwa 65%, bezogen auf Thallium(III)-acetat, erhalten.
Auch dieses Verfahren zeigt, daß die Dialkyl-Thallium(III)-Verbindungen gegenüber bestimmten Monoalkyl-Thallium(III)-Verbindungen energetisch nicht derart extrem stabilisiert sind, daß sie sich nicht unter gewissen Bedingungen in letztere überführen ließen. Dabei mag die Stabilisierung der im Verlauf der Umalkylierungsreaktion entstehenden Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate, durch kovalente Bindungsanteile zwischen Tl und Carboxylat, eine entscheidende Rolle spielen.

4) Dealkylierungsversuch eines Dialkyl-Thallium(III)-carboxylats mit Dimethyl-Zinn(IV)-dicarboxylat

Bei diesem Versuch sollte getestet werden, inwieweit sich ein niedrig alkyliertes Zinn(IV)-carboxylat, in diesem Fall Dimethyl-Zinn(IV)-carboxylat, als Dealkylierungsmittel gegenüber einem Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat verhält. - Ein dabei möglicherweise entstandenes Monoalkyl-Thallium(III)-carboxylat sollte durch fraktionierte Fällung des entsprechenden Sulfids nachgewiesen werden.
Als mögliche Dealkylierungsmittel kamen Dimethyl-Zinn(IV)-diacetat und -diisobutyrat zur Anwendung. Sie wurden über die Zwischenstufe des Dimethyl-Zinn(IV)-oxids und dessen anschließende Umsetzung mit einem Überschuß der entsprechenden Säure dargestellt:

a) Darstellung des Dimethyl-Zinn(IV)-oxids

11 g Dimethyl-Zinn(IV)-dichlorid (0,05 Mol), gelöst in 30-40 ml Methanol wurden vorgelegt. Dazu wurden etwa 7 g KOH (0,12 Mol), gelöst in 200 ml Wasser tropfenweise, unter Rühren zugegeben. - Dabei fällt das Dimethyl-Zinn(IV)-oxid in Form eines weißen, schweren, feinkörnigen Niederschlags aus. - Eine Stunde nach Beendigung der Zugabe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

b) Darstellung des Dimethyl-Zinn(IV)-acetats bzw. -isobutyrats

Diese Verbindungen wurden dargestellt durch Lösen des Oxids in einem mäßigen Überschuß der entsprechenden Säure, und Abdunsten lassen der überschüssigen Säure. - Die kristallinen Carboxylate wurden anschließend noch einige Tage im Exsikkator über Natriumcarbonat getrocknet.

Dealkylierungsversuche:

Das jeweilige Dialkyl-Thallium(III)-carboxylat wurde mit einem geringen Unterschuß des Dimethyl-Zinn(IV)-carboxylats in verschiedenen Lösungsmitteln angesetzt:

1) 200 mg Diäthyl-Thallium(III)-isobutyrat (0,57 mMol) und 150 mg Dimethyl-Zinn(IV)-diisobutyrat (0,46 mMol).

2) 200 mg Diäthyl-Thallium(III)-isobutyrat (0,57 mMol) und 130 mg Dimethyl-Zinn(IV)-diacetat (0,48 mMol).

3) 170 mg Dimethyl-Thallium(III)-acetat (0,58 mMol) und 130 mg Dimethyl-Zinn(IV)-diacetat (0,48 mMol).

wurden in jeweils 2-3 ml $CHCl_3$, CH_3OH, Benzol, Dioxan und THF angesetzt.

Es ließ sich jedoch nur aus dem Reaktionsgemisch von Diäthyl-Thallium(III)-isobutyrat und Dimethyl-Zinn(IV)-diacetat in Methanol, nach etwa 4 Wochen nach

Abfiltrieren vom Rückstand, und Zugabe von Dioxan eine minimale Menge von Äthyl-Thallium(III)-sulfid durch vorsichtige fraktionierte Fällung mit H_2S isolieren.

Möglicherweise war nur in diesem Fall die Differenz der -I-Effekte am Metall zwischen der Alkyl-Thallium-Verbindung und der Alkyl-Zinn(IV)-Verbindung hinreichend groß, um in einer Gleichgewichtsreaktion in minimalem Ausmaß den Übergang einer Äthylgruppe von Thallium(III) zum Zinn(IV) zu ermöglichen.

5) Versuch einer direkten Darstellung eines Alkyl-Thallium(III)-sulfids durch Reaktion von Trialkyl-Thallium(III) mit Dimethyl-Zinn(IV)-sulfid

Nach Jasuda und Okawara (1967) ist es möglich, Äthyl-Indium(III)-sulfid darzustellen durch Umsetzung von Triäthyl-Indium-ätherat mit Dimethyl-Zinn(IV)-sulfid in abs. Benzol. - Dabei wird das Triäthyl-Indium(III)-ätherat, gelöst in abs. Benzol, zugegeben zur benzolischen Lösung des in Benzol trimeren Dimethyl-Zinnsulfids.
Auf analoge Weise sollte versucht werden, durch Reaktion von Triäthyl-Thallium(III) mit Dimethyl-Zinnsulfid das Äthyl-Thallium(III)-sulfid darzustellen, und so dieses Verfahren in Hinsicht auf die Thallium(III)-Verbindungen zu erweitern.

a.) Darstellung der benzolischen Triäthyl-Thallium(III)-Lösung (nach S. F. Birch, 1934)

3,6 g Diäthyl-Thallium(III)-bromid (0,021 Mol) werden in 10 ml abs. Benzol suspendiert und 0.4 g Lithium (0,05 Mol) in kleinen Stückchen zugegeben. - Anschließend werden 2 ml Äthylbromid, gelöst in 10 ml abs. Benzol langsam unter Rühren zugegeben. - Die Reaktion, die sich an der Dunkelfärbung des vorgelegten Bromids zeigt, beginnt fast sofort nach der ersten Zugabe, und ist nach etwa 1 h beendet. Anschließend wird noch eine weitere Stunde gerührt. - Alle diese Reaktionen und die folgenden werden in Inertgasatmosphäre, in diesem Fall Argon-Spezial, durchgeführt.
Die benzolische Lösung des Triäthyl-Thallium wurde unter Lichtausschluß mit

Hilfe einer Umkehrfritte vom Rückstand abgetrennt.

Reaktionsgleichungen:

$$C_2H_5Br + 2\ Li \longrightarrow LiBr + C_2H_5Li$$

$$(C_2H_5)_2TlBr + C_2H_5Li \longrightarrow LiBr + \underline{(C_2H_5)_3Tl}$$

β.) Umsetzung von Triäthyl-Thallium(III)- mit Dimethyl-Zinn(IV)-sulfid

Die so erhaltene benzolische Triäthyl-Thallium(III)-Lösung wurde unter Lichtausschluß langsam zu einer Lösung von 3,6 g Dimethyl-Zinnsulfid (0,02 Mol) in 20 ml abs. Benzol unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch im verschlossenen Kolben noch über Nacht gerührt. - Dann wurde die entstandene, hellgelbe, schwere flockige Substanz abzentrifugiert, erst mit Benzol und anschließend mit Dioxan mehrmals gewaschen und getrocknet.

Reaktionsgleichung:

$$(C_2H_5)_3Tl + (CH_3)_2SnS \longrightarrow C_2H_5TlS + (CH_3)_2Sn\ (C_2H_5)_2$$

Die Substanz entsprach äußerlich, sowohl im dioxanfeuchten als auch im trockenen Zustand, den Alkyl-Thallium(III)-sulfiden. Die qualitativen Nachweise auf Tl und Sulfidschwefel waren ausgeprägt positiv. Qualitative Nachweise auf Sn waren eindeutig negativ.

Das IR-Spektrum war mit Ausnahme von 2 zusätzlichen, mittelstarken Banden bei 1170 und 502 cm^{-1} mit dem von reinem C_2H_5TlS identisch. Es stellte sich heraus, daß diese beiden Banden spezifische Banden von Diäthyl-Thallium(III)-sulfid waren. - Neben einigen anderen Banden, war besonders eine Bande bei 1140 cm^{-1} eine ausschließlich für das Spektrum von C_2H_5TlS spezifische Bande.

Die Ergebnisse einer C,H-Bestimmung dieser Substanz im Vergleich mit den C,H-Werten von C_2H_5TlS und Diäthyl-Thallium(III)-sulfid seien hier angeführt:

Substanz	C_2H_5TlS	$(C_2H_5)_2TlS$ 1/2	Reaktionsprodukt
C	9,04	17,24	11,49
H	1,89	3,6	2,41

Aus all dem geht hervor, daß zwar Monoäthyl-Thallium(III)-sulfid entstanden ist, jedoch im Gemisch mit einem gewissen Anteil an Diäthyl-Thallium(III)-sulfid. Daß auch letztere Verbindung entsteht, dürfte auf die im Vergleich zur entsprechenden Indium-Verbindung höhere Stabilität der Dialkyl-Thallium(III)-Verbindungen zurückzuführen sein. - Im Prinzip besteht eine gewissen Analogie zur Reaktionsweise der erwähnten Indium-Verbindungen, da sich so auch Monoäthyl-Thallium(III)-sulfid bildet. - Jedoch ist wegen der außerdem erfolgenden Bildung des entsprechenden Dialkyl-Thallium(III)-sulfids dieses Verfahren für die präparative Darstellung von reinem C_2H_5TlS nicht brauchbar.

b) Die Phenylverbindung

Ausgangssubstanz für die Darstellung des Phenyl-Thallium(III)-sulfids war das Monophenyl-Thallium(III)-chlorid.

Phenyl-$TlCl_2$:

4,5 g Thallium(III)-chlorid werden mit 0,6 g Benzolboronsäure (Phenyl-$B(OH)_2$) in etwa 10 ml Wasser eine Minute gekocht. Der Niederschlag wird abgesaugt und unter Vermeidung längeren Kochens aus Wasser umkristallisiert. (Lit.: Challenger u. Parker, 1931)
Ausbeute: etwa 1,6 g (32% d.Th.) farblose Nadeln.
Fp. (Zers.); 235°C

Konduktometrische Titration des $C_6H_5TlCl_2$ mit $AgNO_3$:

Die Messungen wurden bei drei verschiedenen Konzentrationen an $C_6H_5TlCl_2$ der wässrigen Ausgangslösung vorgenommen:

1. Ausgangslösung: 0,001 · 1,09 n (19,2 mg/100 ml)
2. Ausgangslösung: 0,01 · 1,54 n (272 mg/100 ml)
3. Ausgangslösung: 0,01 · 1,447 n (254,7 mg/100 ml)

Im Gegensatz zur dritten Ausgangslösung, die direkt zur Messung verwendet wurde, wurden die ersten beiden Ausgangslösungen für die Titration 5-fach verdünnt, indem 10 ml der Ausgangslösung mit Wasser auf 50 ml verdünnt wurden.

Versuchsaufbau:

Gemessen wurde mit einem Konduktoskop (Methrom E 365 B) einem Potentiographen (Methrom E 436) und mit einer automatischen Kolbenbürette (20 ml, Methrom E 436 D).

Messung 1:

Einstellung des Konduktoskops:100 uS; Comp. 7
" " Potentiographen: Empfindlichkeit: 1 V/250 mm
Titriergeschw.: 3

Vorlage: 10 ml $C_6H_5TlCl_2$-Lsg. (0,001 · 1,09 n): 19,2 mg auf 100 ml
verdünnt auf 50 ml: Konzentration: 1,92 mg/50 ml H_2O

Es wurde titriert mit: $AgNO_3$ (0,001 n)
Man benötigt theoretisch:
Bei Erfassung von 2 Cl^--Ionen: 10,9 ml
Bei Erfassung von 1 Cl^--Ion: 5,45 ml
Gemessener Verbrauch: 11 ml

Messung 2:

Einstellung des Konduktoskops:300 uS; Comp. 7
" " Potentiographen: Empfindlichkeit: 1 V/250 mm
Titriergeschw.: 2

Vorlage: 10 ml $C_6H_5TlCl_2$-Lsg. (0,01 · 1,543 n): 271,5 mg/100 ml
verdünnt auf 50 ml: Konzentration: 27,15 mg/50 ml H_2O

Es wurde titriert mit: $AgNO_3$ (0,01 n)

Man benötigt theoretisch:

Bei Erfassung von 2 Cl^--Ionen: 15,43 ml

Bei Erfassung von 1 Cl^--Ion: 7,715 ml

Gemessener Verbrauch: 7,7-7,9 ml

Messung 3:

Einstellung des Konduktoskops: 1 mS; Comp. 7

" " Potentiographen: Empfindlichkeit: 1 V/250 mm

Titriergeschw.: 2

Vorlage: 50 ml $C_6H_5TlCl_2$-Lsg. (0,01 · 1,447 n): 254,7 mg/100 ml

nicht verdünnt, deshalb: Konzentration: 127,35 mg/50 ml

Es wurde titriert mit: $AgNO_3$ (0,05 n)

Man benötigt theoretisch:

Bei Erfassung von 2 Cl^--Ionen: 14,47 ml

Bei Erfassung von 1 Cl^--Ion: 7,24 ml

Gemessener Verbrauch: 7,7 ml

Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß das $C_6H_5TlCl_2$ in wässriger Lösung bei niedriger Konzentration vorliegt als:

$\left[C_6H_5\ Tl\right]^{2+}$-Kation,

jedoch bei höheren Konzentrationen und in gesättigter Lösung als

$\left[C_6H_5\text{-}Tl\text{-}Cl\right]^{+}$-Kation vorliegt.

Das zeigt, daß bei dieser Verbindung, im Gegensatz zu den schon erwähnten Monoalkyl-Verbindungen, der Stabilisierungseffekt in erster Linie auf die Bindung der Aryl-Gruppe an Tl(III) zurückzuführen ist. Damit lässt sich auch die auffallende Beständigkeit der Monoaryl-Thallium(III)-salze gegenüber Wasser und verdünnten Säuren erklären, in denen die Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate durch Hydrolyse schnell zerfallen.

Phenyl-Thallium(III)-sulfid:

Das Phenyl-Thallium(III)-sulfid wurde dargestellt durch Überleiten von H_2S über eine etwa 0,5%-ige wässrige Lösung von Phenyl-$TlCl_2$ bei etwa 50°C. Die ausfallende hellgelbe Substanz wurde abzentrifugiert und zwei Tage im Exsikkator getrocknet.

Analysen:

Ber.:	C 23,02	H 1,61	S 10,24	Tl 65,3
Gef.:	C 23,44	H 1,92	S 9,85	Tl 64,7

Auch von dieser Substanz wurden IR-Spektren im nahen, mittleren und fernen IR-Gebiet gemacht. Auch wurde eine Diffraktogramm angefertigt (s. Strichdiagramm im Anhang).

Phenyl-Thallium(III)-sulfid:

IR-Spektrum (KBr):

3050 w	(aromatisch C-H-Valenz)
1560 w 1475 m.w. 1430 m	(aromatisch C = C-Valenzschwingungen)
1020 w 1000 m.w	(aromat. ebene C-H-Deformationen)
720 s 710 m.s 685 s	aromat. C-H-Waggingschwingungen
435 m.br	(aromat. C-Tl-Valenz)
445 v.w	schwach angedeutete Schulter i.d. obigen Bande

Fernes IR-Gebiet (Nujol):

447 m, scharf 434 s., scharf	aromat. C-Tl-Valenz, Aufspaltung
311 m.s	Tl-S-Tl-Valenz sym.
339 w	Tl-S-Tl-Valenz asym.
212 m.w 185 w	Phenyl-Tl-Deformation, Aufspaltung
160 m	(möglicherweise S-Tl-Phenyl-Schwingung, evtl. Def.)
92 m.br	Gerüstschwingung

Die im KBr-Spektrum bei etwa 445 cm^{-1} liegende, schwach angedeutete Schulter in der C-Tl-Valenz-Bande tritt im stärker aufgelösten Spektrum als scharfe, mittelstarke Bande bei 447 neben der starken Bande bei 434 cm^{-1} auf. Beide Banden sind der aromat. C-Tl-Valenzschwingung zuzuordnen.

Diese Aufspaltung resultiert möglicherweise aus einer Überlagerung zwischen einer C-Tl-Valenzsschwingung und der Ringschwingung des an Tl gebundenen aromatischen C-Atoms.

F) Die Monoalkyl-Thallium(III)-selenide

Die Monoalkyl-Thallium(III)-selenide wurden dargestellt durch langsames Überleiten eines mit geringen Mengen H_2Se beladenen, trockenen Stickstoffstromes über die 0,5%-ige Dioxanlösung des Monoalkyl-Thallium-Diisobutyrats bei Zimmertemperatur. Dadurch, daß in geschlossener Apparatur unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde, wurde vermieden, daß ein Teil des H_2Se durch den Luftsauerstoff zu elementarem Se oxydiert wurde. Bei Kontakt von H_2Se mit dem Luftsauerstoff schied sich in der Apparatur ein feiner Beschlag von elementarem, roten Selen ab.

Zur Apparatur (Abb.)

Der einer Stickstoffbombe entnommene Stickstoff wird durch eine mit warmem Wasser gefüllte Frittenwaschflasche geleitet. Der so entstehende feuchte Stickstoffstrom wird von unten durch eine mit Aluminiumselenid bedeckte Fritte geleitet. Durch Hydrolyse werden so kontinuierlich geringe Mengen H_2Se freigesetzt, die vom Stickstoffstrom mitgeschleppt werden. Nachdem der Gasstrom einen Blasenzähler passiert hat, wird er vor dem Überleiten in den Fällungskolben zwecks Trocknung durch ein etwa 50 cm langes, mit $CaCl_2$ gefülltes Trockenrohr geleitet. Zu Beginn der Versuche wurde mit einem leichten Überschuß an H_2Se gearbeitet. Dabei verfärbte sich die zuerst entstehende zitronengelbe Verbindung (Monoalkyl-Thallium(III)-selenid) über orange, rot, rotbraun, schwarzbraun bis zur völligen Schwarzfärbung.
Da zu vermuten war, daß Tl(I)-selenid entstanden war, wurde von der schwarzen, spröden Substanz nach Abzentrifugieren und Trocknen ein Diffraktogramm gemacht. Diese Reflexe wurden unter Beachtung der Auslöschungsbedingungen (h + k = 2n) mit den für Tl(I)selenid (tetragonal) ausgedruckten 2 Θ-Werten verglichen. Die Vermutung wurde bestätigt:

Durch das überschüssige H_2Se war das anfangs entstandene Monoalkyl-Thallium(III)-selenid zum schwarzen Tl(I)-selenid reduziert worden. Die während der Reaktion zwischendurch zu beobachtende Rotfärbung war durch das abgeschiedene elementare Selen hervorgerufen worden. - Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen

unter intensivem Rühren (Magnetrührer) der Lösung nur soviel H_2Se eingeleitet, bis eine gut feststellbare rein zitronengelbe Trübung der Lösung entstand. Anschließend wurde abzentrifugiert und das Zentrifugat wiederholt der gleichen Fällungsoperation unterzogen (fraktionierte Fällung). Die abzentrifugierte zitronengelbe, dioxanfeuchte Substanz wurde über Nacht im Exsikkator getrocknet. Wegen ihrer Kurzlebigkeit (Methylverbindung: 1 Tag, Äthyl- und Propylverbindung: etwa 1 Woche) mußten diese Verbindungen für Analysen und weitere Untersuchungen direkt anschließend eingesetzt werden.

Analysen:

a) Wegen ihrer Kurzlebigkeit wurde von der Methylverbindung keine Analyse gemacht.

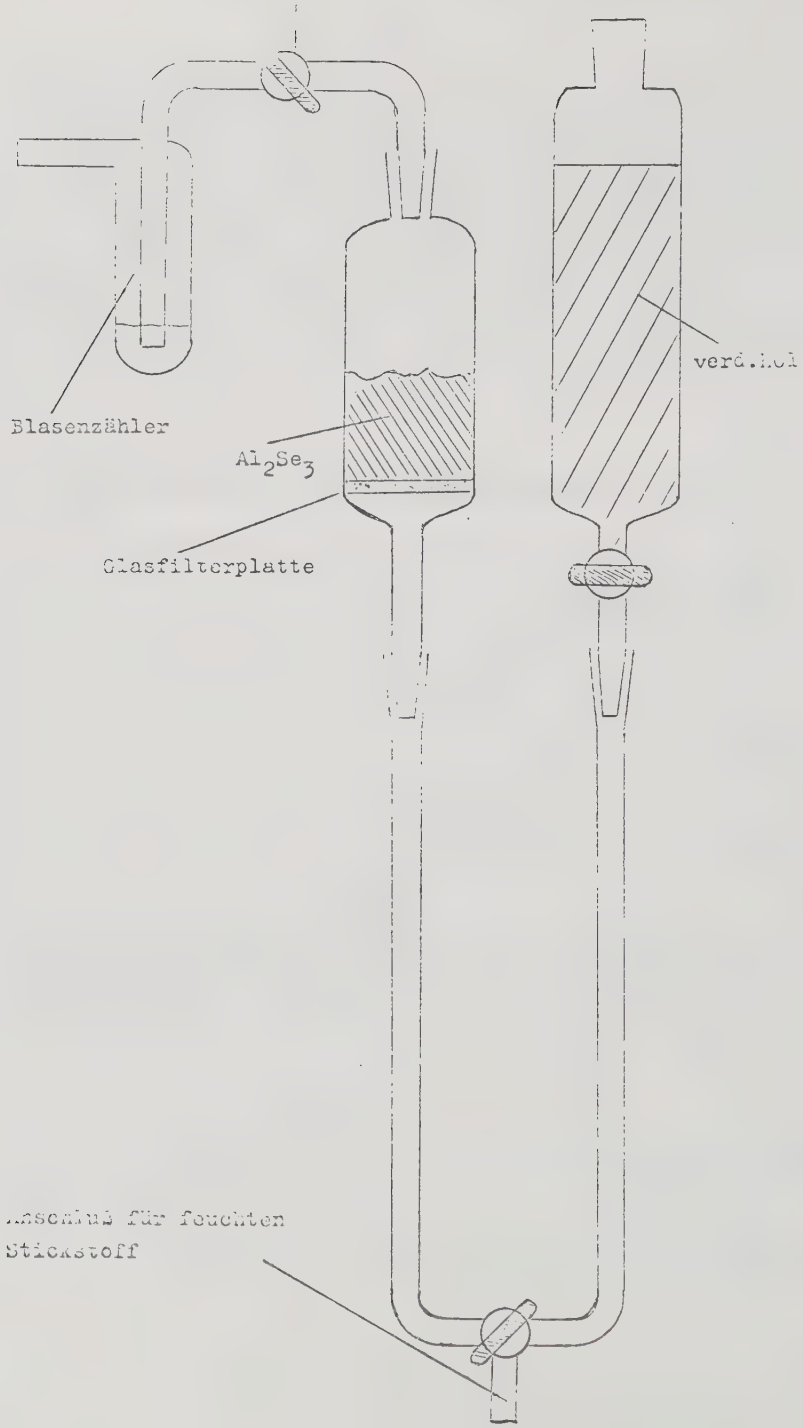
b) Äthyl-Thallium(III)-selenid:

Ber.:	C 7,7	H 1,61	Se 25,3	Tl 65,5
Gef.:	C 7,82	H 1,66	Se 23,96	Tl 66,4

c) Propyl-Thallium(III)-selenid:

Ber.:	C 11,05	H 2,17	Se 24,23	Tl 62,7
Gef.:	C 11,12	H 2,14	Se 24,25	Tl 63,2

Von allen drei Verbindungen wurden IR-Aufnahmen gemacht. Da nur wenig Substanz zur Verfügung stand, wurden von den Verbindungen Debeye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Von diesen wurden Strichdiagramme angefertigt (s. Anhang).


Blasenzähler
Al_2Se_3
Glasfilterplatte
verd. HCl
Anschluß für feuchten
Stickstoff

IR-Spektren der Monoalkyl-Thallium(III)-selenide:

Nahes und mittleres IR-Spektrum (KBr) von:

a) $(CH_3\text{-Tl-Se})_n$	b) $(C_2H_5\text{-Tl-Se})_n$	c) $C_3H_7\text{-Tl-Se})_n$	
2940	2960 m.	2970 m.s	C-H-Valenz
	2930 m.	2940 m.	
	2870 m.	2880 m.	
1430 w.		1460 w	C-H-Def.
	1370 w.	1380 m.w.	
	1218 m.w.	1200 w.	Gerüst-, Knick- u. Deform.-Schwing. d. Alkylrestes
	1130 m.s.	1125 m.	
	1030 m.	1065 m.s.	
	960 m.	1018 m.	
	925 m.	972 m.s.	
		795 m.s.	
755 s.br.			CH_3-rocking
	ca. 690 s.	ca. 690 s.	CH_2-rocking
470 m.w.	455 m.	556 m.s.	C-Tl-Valenz

In diesen Spektren treten die gleichen Banden auf wie in den analogen Schwefelverbindungen, nur mit dem Unterschied, daß ihre Intensität etwas geringer ist. Daraus ist ersichtlich, daß sie nur vom Alkylrest bzw. der C-Tl-Schwingung stammen.

Fernes IR-Gebiet (Nujol):

a) Methyl-Thallium(III)-selenid:

202 m. Tl-Se-Tl-Valenz asym.

193 s.	Tl-Se-Tl-Valenz sym.
120 s.	(Se-Tl-CH_3-Schwingung, möglicherweise Deformation)
60-90 s.br.	Gerüst

b) Äthyl-Thallium(III)-selenid:

240 m.s.	(C-C-Tl-Deformation)
197 m.	Tl-Se-Tl-Valenz asym.
188 s.	Tl-Se-Tl-Valenz sym.
114 s.br.	(Se-Tl-Alkyl-Schwingung)
um 60 m.br.	(wahrscheinlich Gerüstschwingung)

c) Propyl-Thallium(III)-selenid:

270 m. 246 w.	C-C-C-Tl-Deformation
196 m.	Tl-Se-Tl-Valenz asym.
186 s.	Tl-Se-Tl-Valenz sym.
102 s.br.	(Se-Tl-Propyl-Schwingung, evtl. Deformation)

Zwischen der Tl-S- und der Tl-Se-Valenzschwingung der untersuchten Verbindungen ist eine Verschiebung von etwa 100 cm^{-1} festzustellen. (Tl-S-Valenz: ca. 300, Tl-Se-Valenz: ca. 200 cm^{-1}).

Während in den analogen gen. Alkyl-Schwefelverbindungen die Tl-S-Valenzschwingung eine Aufspaltung in Form von zwei gut unterscheidbaren einzelnen Banden (um 300 cm^{-1}) zeigt, sind bei allen drei Selenverbindungen die asymmetrischen Tl-Se-Tl-Banden nur in Form einer gut ausgeprägten Schulter zu beobachten. Die der C_n-Tl-Deformationsschwingung zugeordneten Banden liegen sowohl in den Selen- als auch in den Schwefelverbindungen unverändert um 240-260 cm^{-1}, wodurch diese Zuordnung nachträglich bestätigt wird.

G) Versuch zur Darstellung eines Monoalkyl-Thallium(III)-tellurids

Der Versuch, eine derartige Verbindung darzustellen durch Aufleiten von mit geringen Mengen H_2Te beladenem Stickstoff auf eine Lösung des Äthyl-Thallium(III)-diisobutyrats in Dioxan unter Luft-, Licht- und Feuchtigkeitsausschluß (analoges Verfahren wie bei der Selenid-Darstellung) führte nur zu einer schwarzen Fällung, deren IR-Spektren keine Banden des Alkylrestes zeigten. - Die Substanz war wahrscheinlich nur ein Gemisch aus Thallium(I)-tellurid und elementarem Tellur.

H) Ergebnisse der Remissionsmessungen

Sowohl von einigen der dargestellten Alkyl-Thallium(III)-sulfide als auch den entsprechenden Seleniden wurden Remissionsmessungen gemacht.
Die Banden der Selenide zeigten eine für fast schwarze Substanzen typische Bandenlage. - Außerdem zeigten die Substanzen nach der Remissionsaufnahme unter dem Mikroskop eine dunkelgraue Färbung. - Beim Verreiben der Teilchen wurde wieder die ursprüngliche Gelbfärbung der Selenide sichtbar. - Daraus geht hervor, daß sich die Selenide bei der Vorbehandlung in der Kugelmühle oder während der Messung oberflächlich zersetzt hatten.

Die Sulfide zeigen steile Absorptionskanten und besitzen damit Halbleitereigenschaften. Außerdem zeigten sie praktisch identische Bandenlagen.
Deshalb wird das Remissionsspektrum von n-Pentyl-Thallium(III)-sulfid hier als Beispiel aufgeführt:
Es hat eine Grenzwellenlänge von 446,8 nm, was einem Bandabstand von 2,76 eV entspricht.

I) Umsetzungsversuch eines Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylats mit einem Mercaptan

Um diese Reaktionsmöglichkeit zu testen, wurde Äthyl-Thallium(III)-diisobutyrat mit n-Propylmercaptan (C_3H_7SH) in Dioxan im Molverhältnis 1 : 3 angesetzt. - Die

Dioxan-Lösung wurde nach etwa 2-tägigem Stehenlassen unter Verschluß, anschließend im geöffneten Kolben im Abzug abdunsten gelassen. - Das in weißlich faserigen Nadeln auskristallisierte Produkt wurde noch zwei Tage im Exsikkator getrocknet.

IR-Spektren in KBr und KJ und eine Debeye-Scherrer-Aufnahme wurden von dieser Substanz angefertigt.

Obwohl ein Überschuß an C_3H_7SH eingesetzt wurde, zeigte die Analyse Werte, die der Zusammensetzung $C_2H_5Tl(SC_3H_7)(OCO\text{-}C_3H_7\text{-i})$, also nur dem Ersatz einer Carboxylatgruppe durch SC_3H_7 entsprachen. - Auch diese Reaktion lässt eine unterschiedliche Bindungsfestigkeit der beiden Carboxylatgruppen am Thallium vermuten.

Fp.: 106-106,5°C

Analyse:

Ber.: C 27,3 H 4,84 S 8,1 Tl 51,7

Gef.: C 26,9 H 4,65 S 7,94 Tl 52,1 (AAS)

IR-Spektrum (KBr): ; ab 400 cm^{-1}: (KJ)

2960 s, 2920 m, 2860 m (CH-Valenz); 1520 s (COO-Valenz asym.); 1468 m.s (CH_3 asym. u. CH_2, C-H-Def.); 1410 s (COO-Valenz sym.); 1363 m.s, 1351 m, 1300 s, 1230 m.s, 1180 m, 1157 m.s, 1090 s, 1055 m, 1025 w, 958 m.w, 920 m.s, 890 m.w; 850 s (ν_4-Gerüstschw. der i-C_3H_7-Gruppe des Isobutyrats); 780 u. 720 w, 690 m; 658 s (OCO-Def.); 613 w (möglicherweise C-S-Valenz); 520 m.s (C-Tl-Valenz); 485 w; 383 w; 345 m.w (S-Tl-Valenz).

Da dieses Verfahren nicht immer reproduzierbar war, wurde versucht C_3H_7SH durch C_3H_7S Na zu ersetzen, so daß als Nebenprodukt der Reaktion nur Natriumisobutyrat entstehen konnte. - Es stellte sich heraus, daß abs. Äthanol das günstigste Lösungsmittel für diese Reaktion war, zumal sich sowohl das Dicarboxylat als auch C_3H_7SNa darin gut lösten. - Äthyl-Thallium(III)-diisobutyrat und C_3H_7SNa wurden darin im Molverhältnis 1 : 1 zur Reaktion gebracht.

Verfahrensvorschrift:

Zu 70 mg $C_2H_5Tl\,ib_2$ werden 20 mg C_3H_7SNa zugegeben. - Das ganze wird unter

Umschwenken des Kolbens mit 10 ml abs. Äthanol versetzt. - Man lässt das gelöste Reaktionsgemisch über Nacht im verschlossenen Kolben stehen. Anschließend wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abrotiert. - Da das Reaktionsprodukt in Benzol löslich ist, das Natriumisobutyrat jedoch nicht, wird mit 10 ml trockenem Benzol aufgenommen und abfiltriert. - Nach Abziehen des Benzols wird das Reaktionsprodukt noch einige Tage über Paraffinschnitzeln im evakuierten Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: etwa 30% Fp.: 106-107°C.

Aussehen, Schmelzpunkt und IR-Spektrum dieser Substanz waren übereinstimmend mit denen der nach dem zuerst erwähnten Verfahren dargestellten Substanz. Die Debeye-Scherrer-Aufnahme zeigt den kristallinen Charakter dieser Substanz. Damit ist ein Verfahren gegeben, diesen Substanztyp reproduzierbar darzustellen. Dieser Substanztyp ist formal und der Zusammensetzung nach analog den von G.Elsner (1974) untersuchten Substanzen vom Typ Hg(SR)OAc, jedoch mit dem Unterschied, daß zweibindiges -Hg- durch zweibindiges RTl< ersetzt ist.

Beim Substanztyp Hg(SR)OAc liegen nach Elsner (1974) und Schwarzendahl (1974) gewinkelte S-Hg-S-Hg-Ketten vor, mit einem Hg-S-Hg-Winkel von etwa 98° und einem S-Hg-S-Winkel von etwa 160°.
Zwischen diesen Ketten sind die Carboxylatgruppen (Acetatgruppen) so angeordnet, daß ein O-Atom die Bindung zwischen zwei Hg-Atomen jeweils benachbarter Ketten bewirkt. Das zweite O-Atom betätigt zwei Bindungen zu zwei Hg-Atomen einer Kette. - Durch diese Verknüpfung über Acetatreste werden Schichten gebildet.

Die an S gebundenen Alkyl-Gruppen weisen in den Raum zwischen den Schichten und fördern die Spaltbarkeit in Richtung der Schichtebenen.

Die hier dargestellte Substanz vom Typ RTl(SR)OCO-C_3H_7-i kristallisiert jedoch in langen faserigen Nadeln.

So wäre auch bei einer strukturellen Ähnlichkeit mit dem Substanztyp Hg(SR)OAc nicht auszuschließen, daß infolge des größeren Raumbedarfs der Isobutyratgruppe eine Bindung zwischen zwei Tl-Atomen zweier RTl-Gruppen zweier benachbarter Ketten über jeweils ein O-Atom einer Isobutyratgruppe nur in sehr geschwächtem Maße, oder gar nicht ausgebildet werden kann. - Dies könnte eine in langen Fasern

kristallisierende Kettenstruktur erklären.

Außerdem ist anzunehmen, daß die an Tl gebundene Alkylgruppe sicherlich eine andere S-Metall-S-Winkelung bewirkt, als es bei der analogen Quecksilberverbindung der Fall ist.

J) Umsetzungsversuch von Monophenyl-Thallium(III)-chlorid mit Monophenylphosphin

Da man vermuten konnte, daß Monophenyl-Thallium(III)-chlorid (C_6H_5-$TlCl_2$) mit Monophenylphosphin (C_6H_5-PH_2) in analoger Weise reagieren könnte, wie mit Chalkogenwasserstoffen in diesem Fall unter Bildung einer Tl-P-Tl-Bindung, wurde zu einer 0,5%-igen methanolischen Lösung von C_6H_5-$TlCl_2$ eine äquivalente Menge Monophenylphosphin, gelöst in abs. Methanol, zugegeben.

Nach anfänglicher Trübung fiel ein kristalliner, weißer Niederschlag aus. Nach Absaugen und mehrmaligem Auswaschen mit abs. Methanol wurde die Substanz einen Tag im Exsikkator getrocknet.

Eine Phosphor-Bestimmung ergab, daß die Substanz keinen Phosphor enthielt. Durch einen Vergleich des IR-Spektrums und des Diffraktogramms dieser Substanz mit den entsprechenden Aufnahmen, die von reinem C_6H_5-$TlCl_2$ angefertigt wurden, konnte auch die anfängliche Vermutung ausgeschlossen werden, daß sich Monophenyl-Thallium(III)-chlorid durch Konzentrationsfällung abgeschieden hatte. Die weiterhin erhaltenen Analysenwerte ergaben ein Verhältnis, das etwa der Zusammensetzung C_6H_5TlCl entsprach. Da die Summe von $(C_6H_5)_2TlCl$ und TlCl das gleiche Verhältnis ergab, konnte man annehmen, daß diese beiden Verbindungen im Verlauf der Reaktion nebeneinander entstanden waren. Diese Vermutung wurde bestätigt: Das IR-Spektrum der unbekannten Substanz war identisch mit dem von reinem $(C_6H_5)_2TlCl$ angefertigten Spektrum.

Vergleich des charakteristischsten Teils der IR-Spektren von:

C_6H_5-$TlCl_2$	$(C_6H_5)_2TlCl$	Reaktionsprodukt	Zuordnung
735 s	732 s	732 s	
680 m	693 s	692 s	aromat. C-H-Waggingschw.
655 m	-	-	
440 m	457 m.s	458 m.s	C-Tl-Valenz

Aus dem obigen Ausschnitt des Spektrums ist ersichtlich:
Die im Spektrum von C_6H_5-$TlCl_2$ bei 655 cm^{-1} liegende, scharfe, mittelstarke Bande fehlt sowohl im Spektrum des Reaktionsproduktes wie auch im Spektrum der Vergleichssubstanz $(C_6H_5)_2TlCl$. Die der C-Tl-Valenzschwingung zuzuordnende Bande liegt im Spektrum von C_6H_5-$TlCl_2$ genau bei 440, während sie sowohl bei $(C_6H_5)_2TlCl$ als auch beim Reaktionsprodukt fast bei 460 cm^{-1} liegt.

Im Diffraktogramm der Substanz zeigten sich einige scharfe Reflexe, deren 2 Θ-Werte nach der ASTM-Kartei den Reflexen von Thallium(I)-chlorid entsprachen. Diese Reflexe waren weder im Diffraktogramm des Mono- noch im Diffraktogramm des Diphenyl-Thallium(III)-chlorid zu beobachten. Von diesen Reflexen stimmten der 100 und der 110-Reflex, die scharf und von hoher Intensität waren, besonders gut mit den Werten der ASTM-Kartei überein:

h k l	2 Θ nach ASTM	2 Θ gef.
1 0 0	23,009	23,1
1 1 0	32,48	32,6
1 1 1	39,79	40,0
2 0 0	46,01	47,2

Aus den vorstehenden Darlegungen ist ersichtlich, daß bei der Reaktion von C_6H_5-$TlCl_2$ mit Phenylphosphin fast zu gleichen Teilen $(C_6H_5)_2TlCl$ und Thallium(I)-chlorid entstanden war. Am naheliegendsten wäre danach ein Reaktionsmechanismus, bei dem in einer Umlagerungsreaktion die Phenylgruppe des einen C_6H_5-$TlCl_2$-Moleküls gegen ein Chloridion eines zweiten ausgetauscht würde. Das dabei möglicherweise intermediär in geringen Mengen gebildete $TlCl_3$ würde im Entstehen durch das in großem Überschuß vorhandene Phenylphosphin zu TlCl reduziert.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung einer Reihe von n-Alkyl-Magnesiumbromiden mit kristallwasserfreiem $TlCl_3$ in Äther wurden Di-n-Alkyl-Thallium(III)-bromide hergestellt. Außerdem wurden auf gleiche Weise aus: i-C_3H_7-, Cyclopropyl-, Cyclohexyl-, Neopentyl- und Trimethylsilyl-Methyl-Magnesiumbromid die entsprechenden Dialkyl-Thallium(III)-bromide dargestellt.
Obwohl diese Verbindungen in erster Linie als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der Monoalkyl-Thallium(III)-Verbindungen fungierten, wurden ihre Spektren diskutiert. - Da sich nach mehreren zuverlässigen Literaturangaben herausstellte, daß Monoalkyl-Thallium(III)-dihalogenide nicht darstellbar sind, wurden obige Verbindungen über die Stufe der Monocarboxylate und Umsetzung dieser mit Quecksilber(II)-acetat bzw. -isobutyrat in die entsprechenden Monoalkyl-Thallium(III)-dicarboxylate überführt.
Es ergab sich auch ein Verfahren, nach dem sich letztere durch direkte Umsetzung von Dialkyl-Thallium(III)-bromid bzw. -jodid mit Quecksilber(II)-carboxylat in $CHCl_3$ im Molverhältnis 1 : 1,5 darstellen ließen (Eintopfverfahren).
Cyclopropyl-, Cyclohexyl- und i-C_3H_7-Thallium(III)-dicarboxylate ließen sich nicht darstellen. - Chloromethyl-Thallium(III)-dicarboxylate ließen sich nach einem speziellen Verfahren darstellen.

Durch spektroskopische Betrachtungen und umfangreiche Leitfähigkeitsmessungen in Methanol konnte die Annahme gestützt werden, daß in den Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylaten zwei bindungsmäßig unterschiedliche Carboxylatgruppen vorliegen: Eine Carboxylatgruppe ist überwiegend kovalent an Tl gebunden, während die zweite einen etwas stärker ionischen Charakter hat.
Außerdem zeigt ein Vergleich der aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Dissoziationskonstanten der Dialkyl-Thallium-carboxylate mit denen der entsprechenden Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate, daß es sich bei letzteren um stärker kovalente Moleküle handelt, als bei den ausgeprägter ionischen Dialkyl-Thallium(III)-monocarboxylaten. - Beides erklärt die relativ "große" Stabilität der Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate.

Monoalkyl-Thallium(III)-sulfide konnten folgendermaßen dargestellt werden:

1. Durch Umsetzung der Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylate mit H_2S.
2. Durch Monoalkylierung von Thallium(III)-acetat mit Tetraalkyl-Zinn(IV), und Fällung mit H_2S aus dem Reaktionsgemisch. (Nur nach diesem Verfahren ließ sich eine Monoalkyl-Thallium(III)-Verbindung mit sekundärem C-Atom am Thallium, nämlich Cyclopropyl-Thallium(III)-sulfid darstellen.
3. Durch Umsetzung von Dialkyl-Thallium(III)-carboxylaten mit Thallium(III)-acetat und Fällung mit H_2S.

Neben einer Reihe von n-Alkyl-Thallium(III)-sulfiden konnten so Cyclopropyl-, Neopentyl-, TMS- und Chloromethyl-Thallium(III)-sulfid erhalten werden. Das Methyl-Thallium(III)-sulfid kristallisiert kubisch mit einer Gitterkonstanten von a = 9,549 Å. Die n-Pentylverbindung ließ sich orthorhombisch, einige der übrigen Verbindungen ließen sich tetragonal indizieren. - Diese Sulfide haben Halbleitercharakter mit Bandabständen um 2,7 eV. Alkyl-Thallium(III)-selenide wurden durch Umsetzung von Dicarboxylaten mit H_2Se dargestellt. - Entsprechende Telluride ließen sich nicht darstellen. Eine analoge aromatische Verbindung C_6H_5TlS konnte nach verschiedenen Verfahren dargestellt werden.

Durch Umsetzung eines Alkyl-Thallium(III)-dicarboxylats mit einem Mercaptan bzw. dem entsprechenden Na-Salz, konnte eine Verbindung vom Typ RSTl(R') OCO R'' erhalten werden. - Dieser Verbindungstyp ist formal analog den von G. Elsner et al. dargestellten und untersuchten Verbindungen vom Typ RSHg OAc.

Von allen diesen Verbindungen wurden IR-Aufnahmen (z.T. Raman-Spektren) und Diffraktogramme angefertigt, sowie die Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Bei einer Umsetzung von C_6H_5-Tl Cl_2 mit Monophenylphosphin bildete sich nicht, wie erwartet, eine Verbindung mit Tl-P-Tl-Bindung, sondern unter der reduzierenden Wirkung von Phenylphosphin bildete sich $(C_6H_5)_2TlCl$ und Thallium(I)-chlorid.

Literaturverzeichnis

a) Monographien

H. Siebert : Die Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer 1966.

L. J. Bellamy : Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, 2. Auflage, Steinkopf Verlag, Darmstadt.

W. Brügel : Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 4. Auflage, Steinkopf Verlag, Darmstadt.

Handbook of Chemistry and Physics, 52 nd. Edition, 1972.

Kohlrausch : Praktische Physik, Bd. 2 (1960), 21. Auflage, Stuttgart, Teubner-Verlagsgesellschaft.

Organometallic Reactions, Becker u. Tsutsui, Wiley-Interscience./ Volume 5

b) Artikel

Berg, R., E. S. Fahrenkamp, Z. analyt. Chem. 109, 307 (1937).

Birch, S. F., Soc. (1934), 1135.

Borisov u. Novikova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk (1959) 1670.

Borisov, Wilchevskaya u. Nesmeyanov., Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, (1954), 1008.

Brynolf, K., Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh. (1959), 29, 121.

Challenger, F. u. B. Parker, Soc. (1931), 1462.

Coombes, Johnson u. Vamplew, J. Chem. Soc. A, (1968), 2297.

Dash, W. C. u. R. Newman, Physik. Rev. 99, (1955), 1151.

Deacon u. Green, Spektrochim. Acta 24A, (1968), 1125.

Deacon u. Green, Spektrochim. Acta 24A, (1968), 885 ff.

Gordy, J., Chem. Phys., 14, (1946), 305.

Hart, C. R. u. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. (1964), 4372 ff.

Hecht, H., Z. anorg. allg. Chem. 254, (1947), 37.

Johnson, M.D., Chem.Comm. (1970), 1037.

Jones, Evans, Gilwell u. Griffith, J.Chem.Soc. (1935), 39 ff.

Krause, E. u. A.v.Grosse, Chem.Ber. 58, (1925), 1933.

Mach, F. u. W.Lepper, Z.analyt.Chem. (1926), 68, 40.

Melnikow, N. u. P.Gratchewa, J.Gen.Chem. USSR, 5 (1935), 1786.

Meyer, R.J. u. A.Bertheim, Chem.Ber. 37, (1904), 2051.

Nametkin, Melnikov u. Gracheva, Zh.Obshch.Khim., 5 (1935), 1455.

Nesmeyanov, Borisov, Saveleva u. Golubeva, Izv.Akad.Nauk SSSR Otdel.Khim.Nauk (1958), 1490.

Nesmeyanov, Borisov u. Osipova, Dokl.Akad.Nauk SSSR, 169, (1966), 602.

Powell u. Crawfoot, Z.Krist. 87, (1934), 370.

Prince, R.H. J.Chem.Soc. (1959), 1783.

Sarrach, D., Z.anorg.allg.Chem. 319, (1962), 16.

Yasuda u. Okawara, Inorg.Nucl.Chem.Letters 3 (1967), 136.

Beck, J.Organomet.Chem. 3, 55.

Seyferth, D. u. H.M.Cohen, J.Organomet.Chem. 1 (1963), 20.

Kurosawa, H. u. R.Okawara, J.Organomet.Chem. 10, (1967), 211.

Kurosawa, Tanaka u. Okawara, J.Organomet.Chem. 12, (1968), 241.

Kurosawa, H. u. R.Okawara, " " " 14, (1968), 225.

Elsom u. Taylor, " " " 15, (1968), 500.

Kurosawa, H. u. R.Okawara, " " " 18, (1969), 50.

Gilman, H. u. R.G.Jones, " " " 18, 348.

Tanaka, Kurosawa u. Okawara, " " " 18, 49.

Kurosawa, H. u. R.Okawara, " " " 19, (1969), 253.

Fukumoto, Kurosawa u. Okawara, " " 22, (1970), 627.

Abe, Kurosawa u. Okawara, " " " 25, (1970), 357.

Tanaka, Kurosawa u. Okawara, " " " 30, (1971), 1.

Abe u. Okawara, " " " 43, (1972), 117.

Numata, Kurosawa u. Okawara, " " " 70, (1974), C 21.

Houben-Weyl, Methoden der org.Chem., 4.Aufl. Bd. 13/4, S. 374 ff.

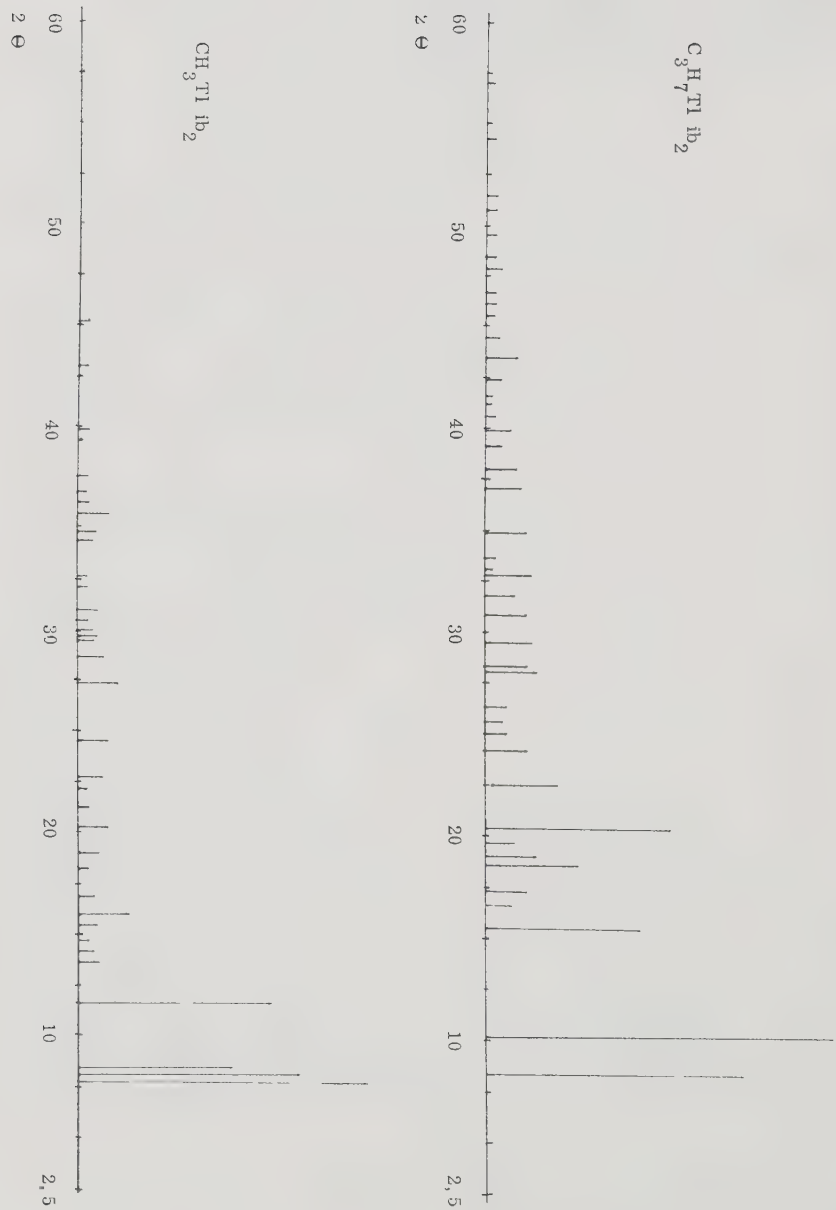
G.Elsner,: Dissertation, Univ. Bonn, 1974.

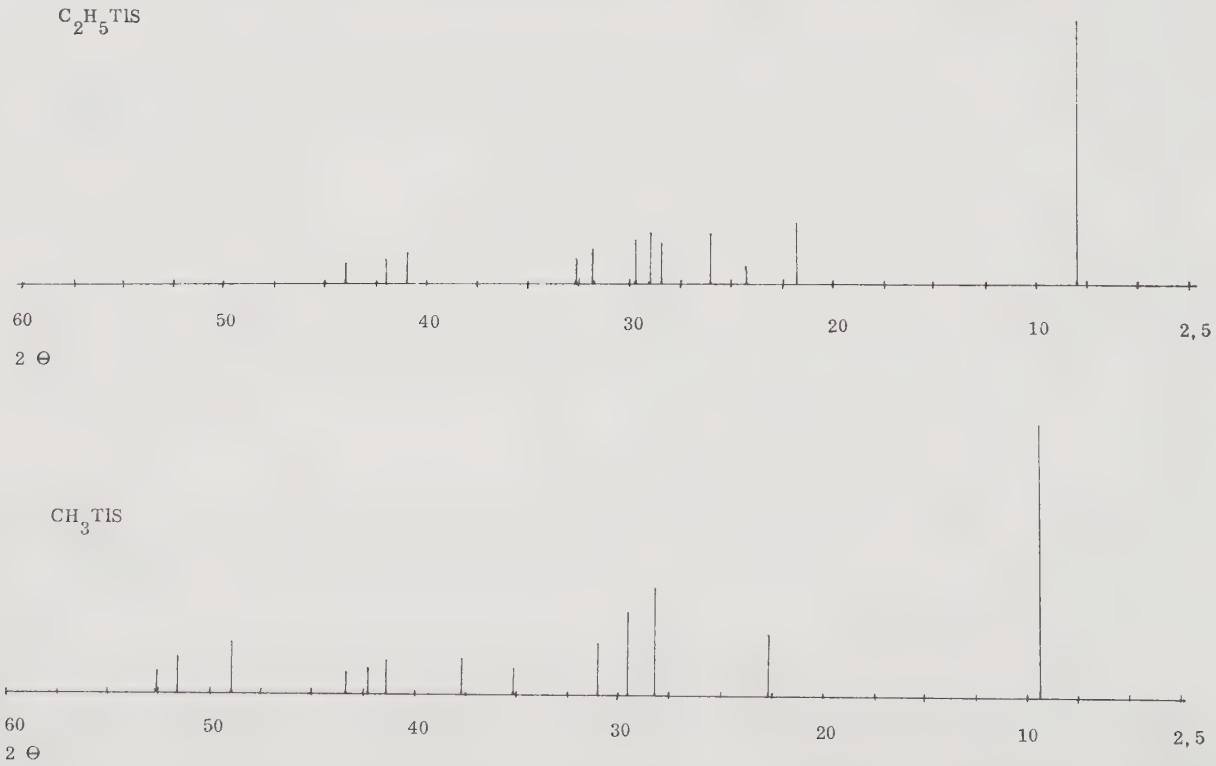
K.A.Kocherscheid : Dissertation, Univ.Bonn, 1975.

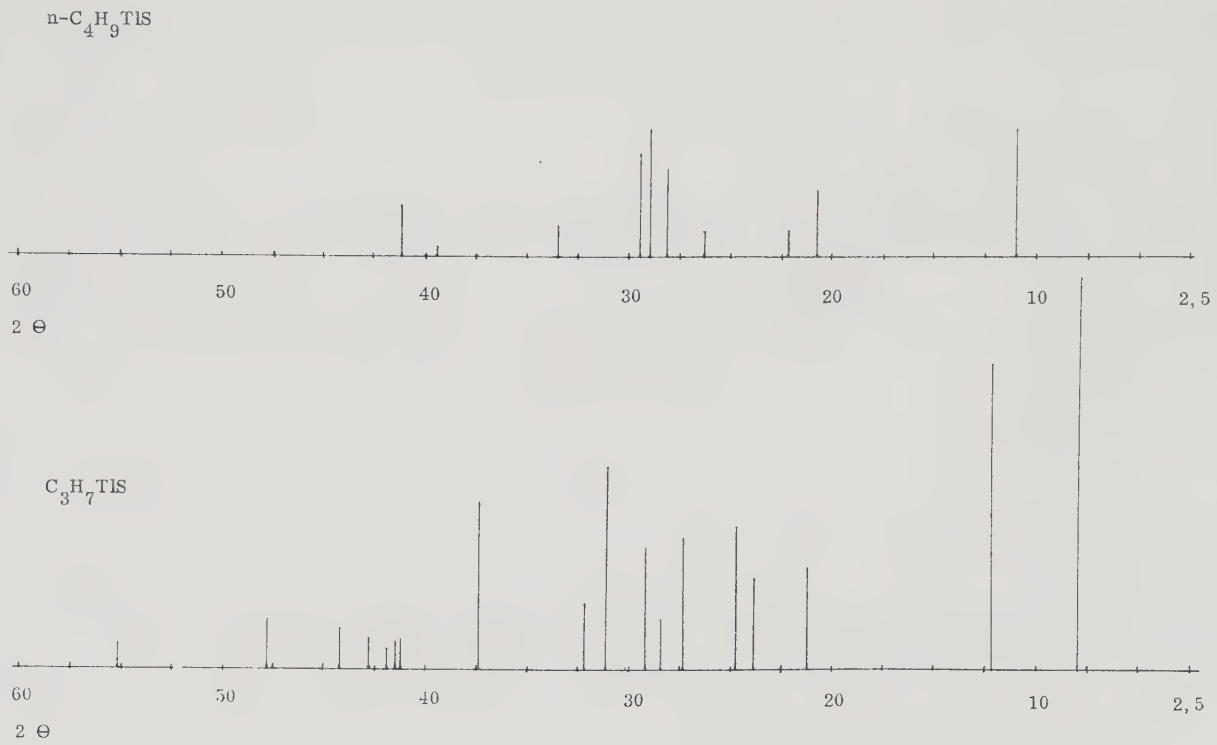
K.J.Stallmann : Dipl.-Arbeit, Univ.Bonn, 1971.

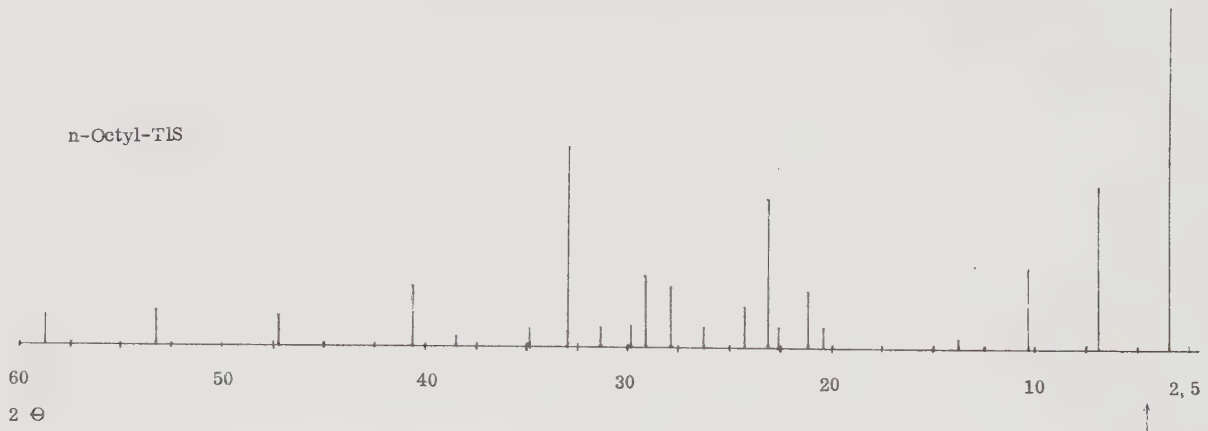
P.Schwarzendahl : Staatsarbeit, Univ.Bonn, 1974.

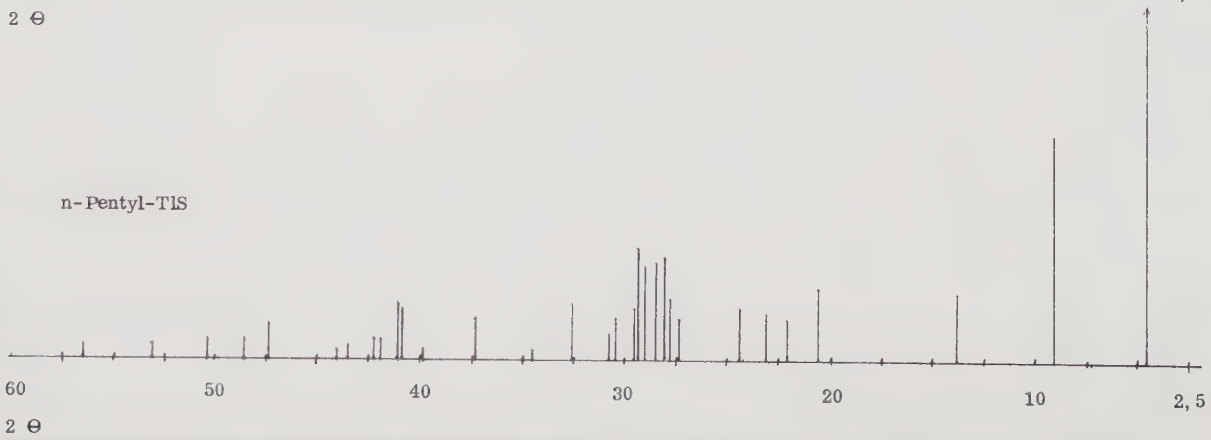
Anhang: Strichdiagramme:

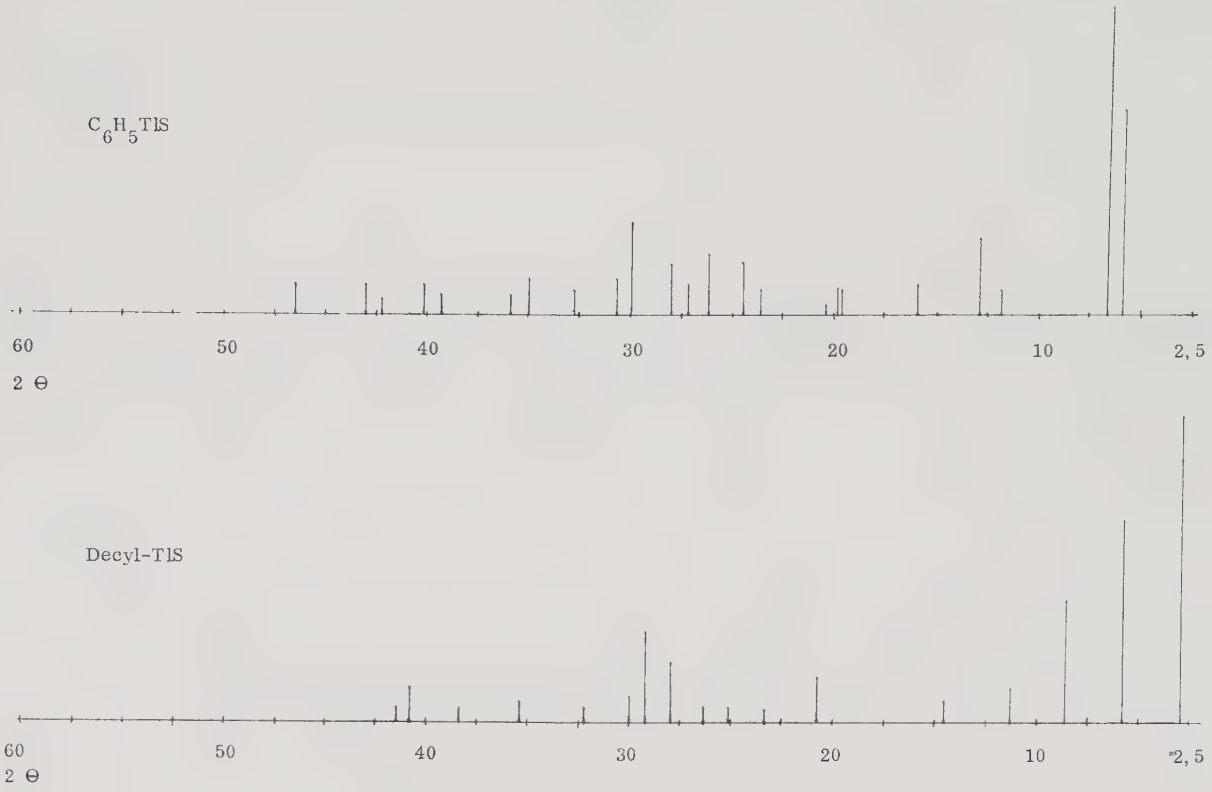


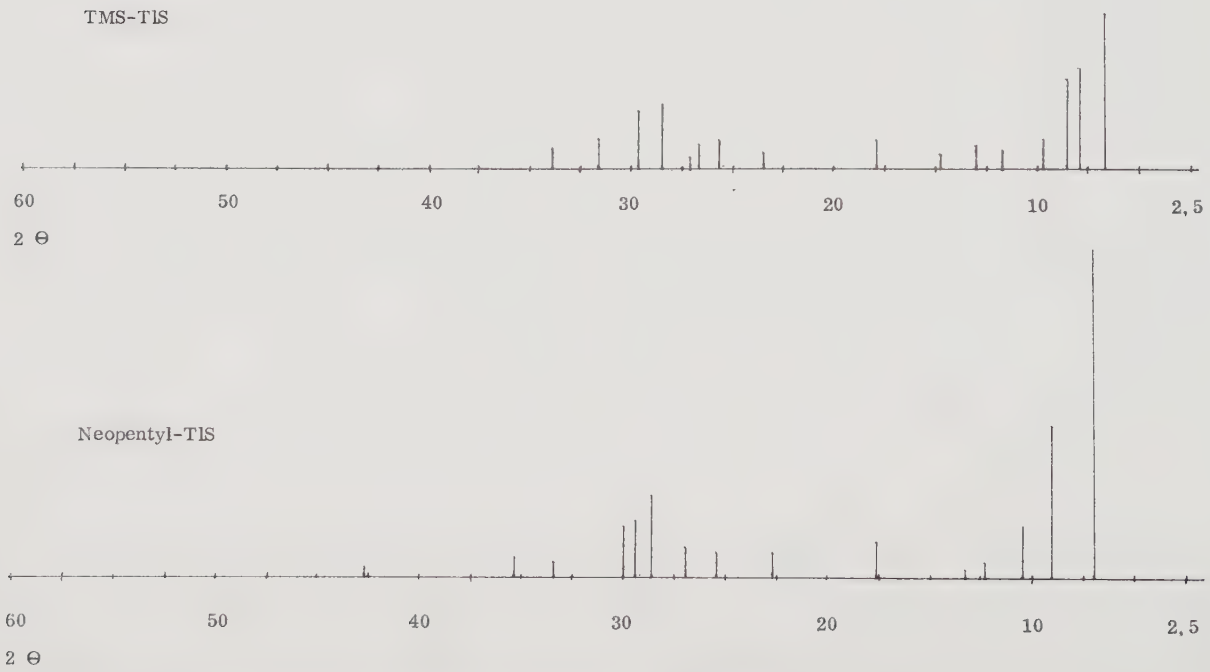

C_2H_5TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ
CH_3TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ

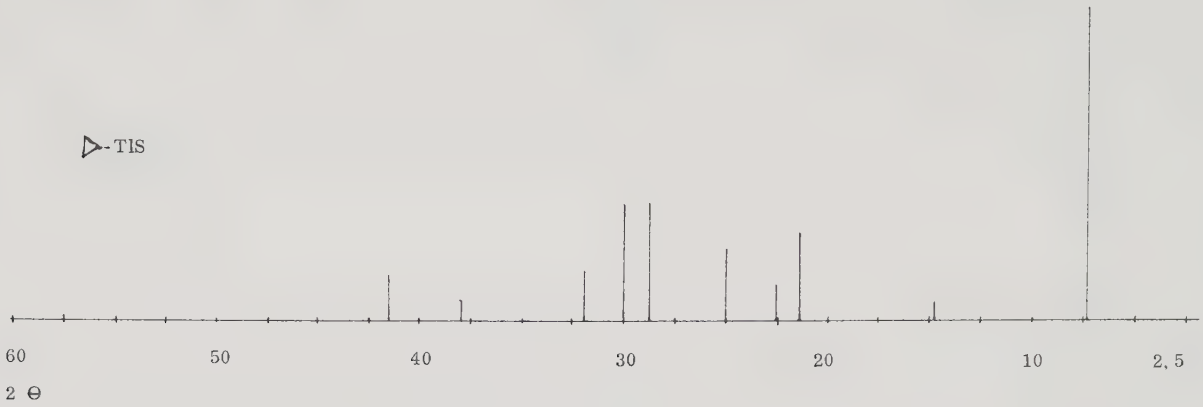

n-C4H9TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ
C3H7TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ

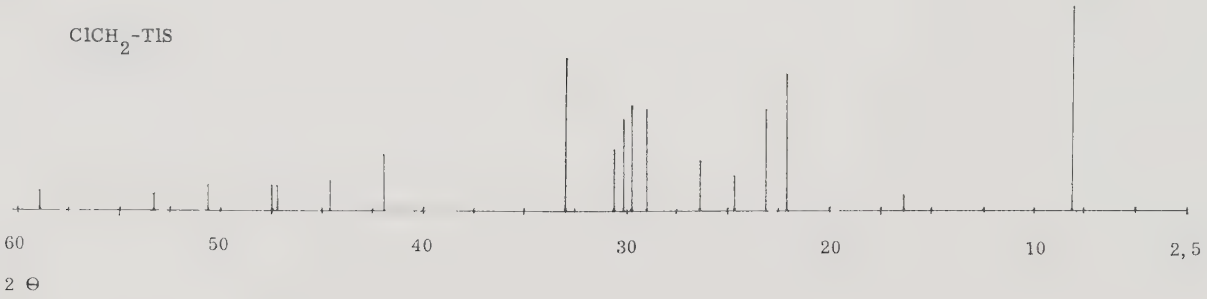

n-Octyl-TlS
60
50
40
30
20
10
2, 5
2 Θ

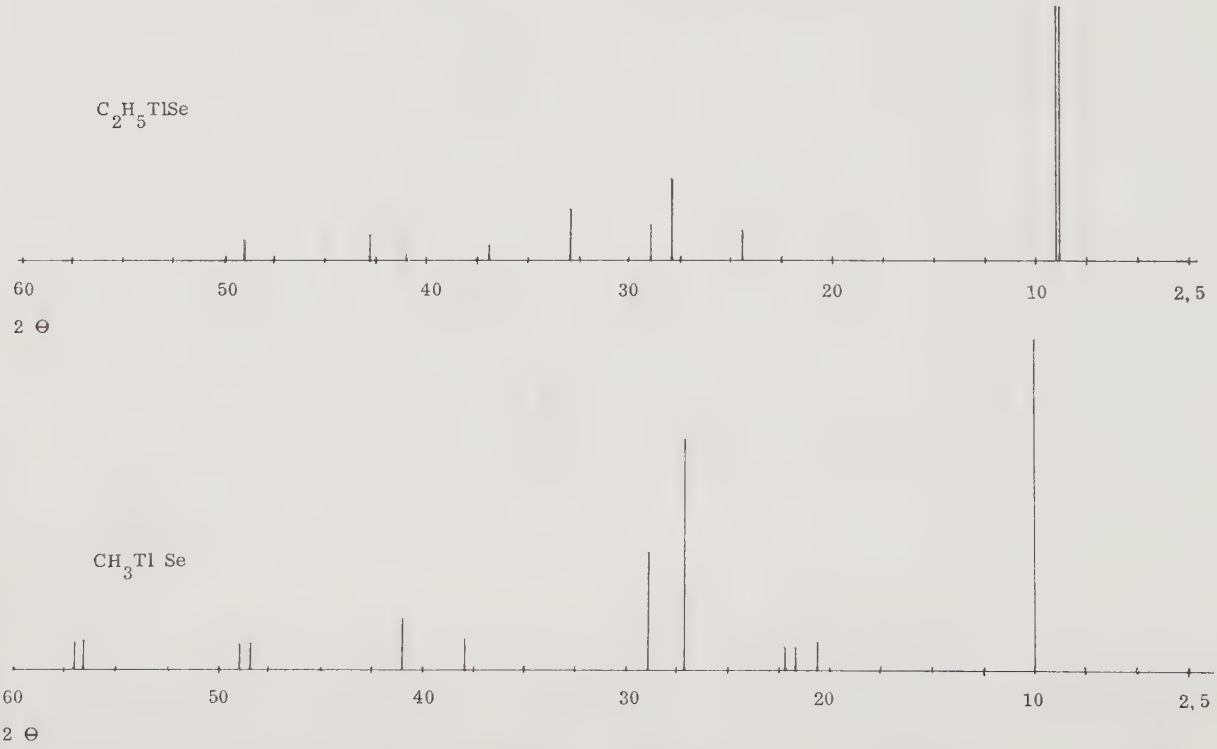

n-Pentyl-TlS
60
50
40
30
20
10
2, 5
2 Θ

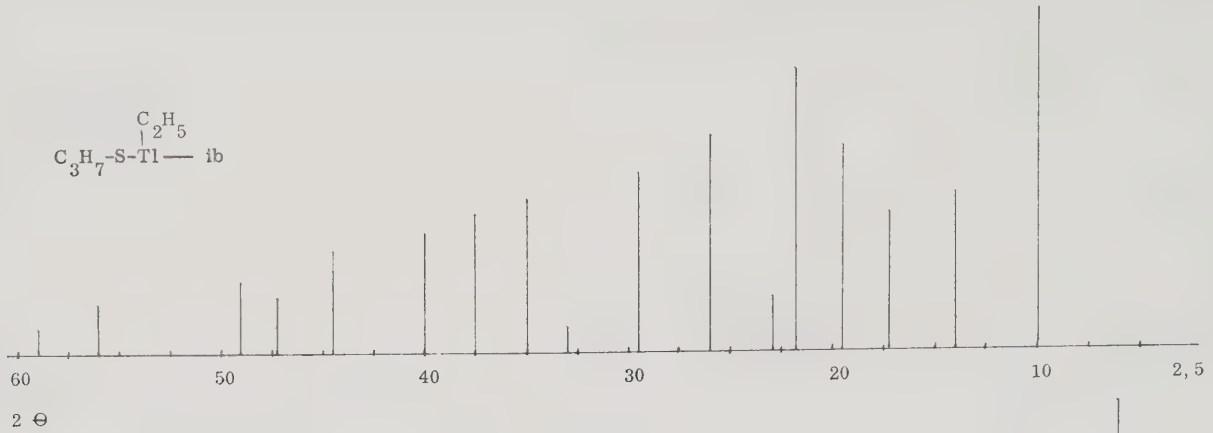

C_6H_5TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ
Decyl-TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ

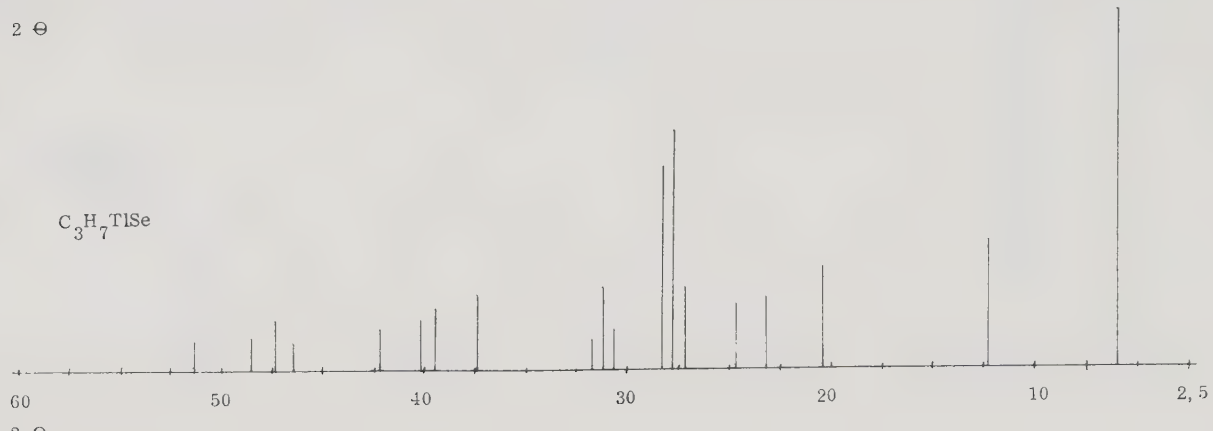

TMS-TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ
Neopentyl-TlS
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ


▷-TIS
60
50
40
30
20
10
2, 5
2 Θ


ClCH2-TIS
60
50
40
30
20
10
2, 5
2 Θ


C_2H_5TlSe
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ
$CH_3Tl\ Se$
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ


C2H5
C3H7-S-Tl — ib
65
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ


C3H7TlSe
60
50
40
30
20
10
2,5
2 Θ

Tabellarischer L e b e n s l a u f

Name :	Karl-Jochen S t a l l m a n n
11.9.1938 :	geb. in Beuel b. Bonn als Sohn des Juristen Fritz Stallmann und seiner Ehefrau Hilde, geb. Mayer.
1945-1950 :	Besuch der Volksschulen in Bad Neuenahr und Bonn
1950-1954 :	Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasium Bonn
1954-1957 :	Städt. Gymnasium Koblenz
1957-1960 :	Praktikantenzeit und Laborantenlehre bei den Firmen: Neitzert (Bendorf); Knoll A.G. (Ludwigshafen); Giulini (Ludwigshafen); Rasselstein (Neuwied).
Ostern 1960 :	Abschlußprüfung als Chemielaborant vor der Industrie- und Handelskammer Koblenz.
Ostern 1960-Herbst 1962 :	Hessenkolleg Wiesbaden
18.9.1962 :	Reifeprüfung
WS 1962/63-WS 1964/65 :	Chemiestudium an der Universität Bonn
SS 1965 - SS 1967 :	Chemiestudium an der Universität Würzburg
19.4.1966 :	Vordiplom, Universität Würzburg
WS 1967/68-WS 1969/70 :	Chemiestudium an der Universität Heidelberg
Febr. 1970 :	Hauptdiplom-Prüfung in Heidelberg, anschließend Anfertigung der Diplomarbeit an der Universität Bonn.
31.12.1970 :	Hauptdiplom
1.10.1971-30.9.1975 :	Wiss. Hilfskraft am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn
1.11.1975 :	Anstellung als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Dissertationsdruck Bonn Peter Tautz
Königstraße 61 Telefon 02221/225369